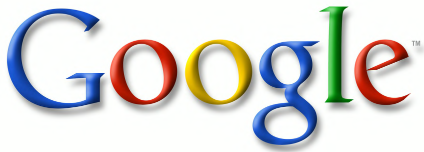
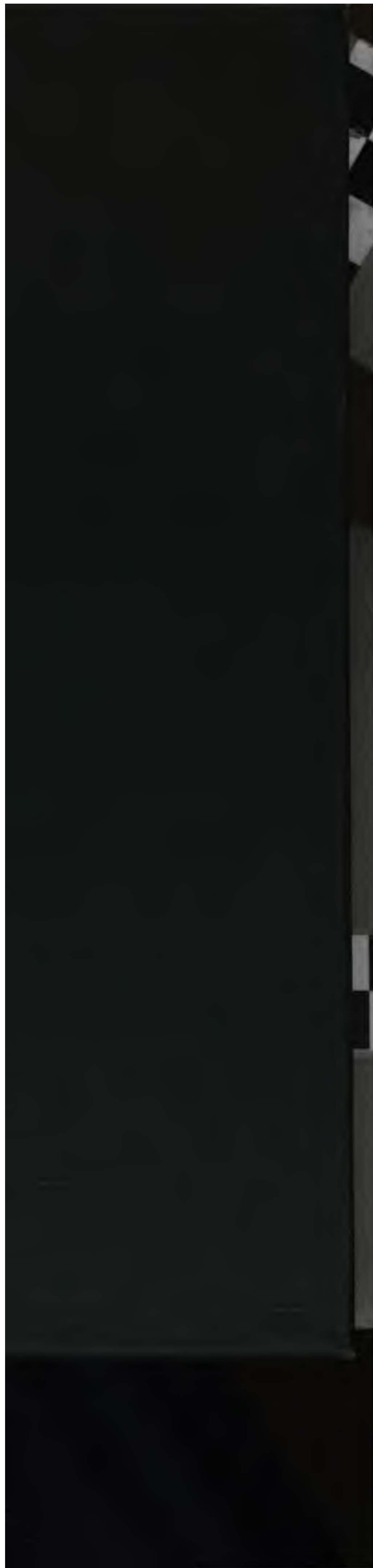

Google



Mikrochemische Analyse

organischer Verbindungen.

Heft I.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

der wichtigsten organischen Verbindungen

von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Erstes Heft.

(Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.)

Mit 49 Figuren im Text.

Hamburg und **Leipzig.**

Verlag von Leopold Voss.

1895.

Vorwort.

Im Laufe der letzten Jahre wurden im chemischen Laboratorium der hiesigen polytechnischen Schule wiederholt mikrochemische Methoden bei der Untersuchung organischer Verbindungen in Anwendung gebracht, durchweg mit so gutem Erfolg, daſs die Versuchung nahe lag, dem Mikroskop auch auf dem Gebiet der Analyse organischer Verbindungen dauernde und ausgedehnte Anwendung zu schaffen. Auf Antrieb mehrerer Studierenden, welche die Vorzüge mikrochemischer Methoden schätzen gelernt hatten und im Vertrauen auf die hilfsbereite Unterstützung meines Kollegen Hoogewerff habe ich das Bedenken, mich auf ein so weites und mir bis dahin ziemlich fern liegendes Arbeitsfeld zu wagen, hintangesetzt und mich seit anderthalb Jahren mit wachsendem Interesse bemüht, die Angaben in den einschlägigen Werken von Barfoed, Vortmann, A. H. Allen und in der Zeitschr. f. anal. Chemie auf ihre Brauchbarkeit für mikrochemische Anwendung zu prüfen, und wo es nötig schien, Abänderungen und neue Reaktionen zu suchen.

Sehr bald ergab sich, daſs die Anforderungen an die Empfindlichkeit der Reaktionen nicht entfernt so weit zu treiben sind, wie bei anorganischen Verbindungen. Man darf nicht daran denken, mit Millionteilen des Milligramms arbeiten zu wollen und wird sich bisweilen zufrieden geben müssen, wenn man mit Zehnteln des Milligramms zum Ziel kommt. Andererseits zeigte sich eine Fülle von merkwürdigen optischen Eigenschaften, welche Gelegenheit boten, umständliche Trennungsmethoden fahren zu lassen, und die Ersparnis an Zeit und Arbeit, welche von Anfang an die mikrochemische Analyse in vorteilhafter Weise ausgezeichnet hat, in überraschender Weise zur Geltung zu bringen. Als Beispiel mag die Erkennung von Phenolen mit Hilfe zusammengesetzter Chinhydrone (S. 35, 52) und die in einem späteren Abschnitt zu besprechende Unterscheidung von Antipyrin,

Acetanilid und Acetphenetidin als Nitrosoverbindungen und als Jodoplatinate angeführt werden.

Der Mangel an gemeinsamen, zusammenfassenden Reaktionen für gröfsere Gruppen verwandter Substanzen liefs eine erschöpfende Bearbeitung unmöglich erscheinen. Wäre sie ausführbar, etwa durch das Zusammenwirken einer grofsen Zahl von Analytikern, so würde das Resultat der aufgewendeten Arbeit nicht entsprechen; voraussichtlich würde das systemlose Haufwerk von Tausenden vereinzelter Reaktionen fast ohne Nutzen sein. Es gilt also eine Auswahl, und diese kann von zwei Gesichtspunkten ausgehen: Zunächst drängen sich Substanzen auf, welche durch häufiges Vorkommen und vielfältigen Gebrauch Gegenstand der technischen und forensischen Analyse geworden sind; in zweiter Reihe erfordern gewisse sehr beständige Verbindungen von verhältnismäfsig einfacher Zusammensetzung (Chinone, Chloranil, Phtalsäure u. dgl.) eingehende Berücksichtigung, weil dieselben häufig als Produkte der Spaltung, Oxydation oder Chlorierung von Substanzen grofsen Molekulargewichts auftreten und ihnen belangwierigen und verwickelten Untersuchungen gleichsam die Rolle von Wegweisern zufällt.

Diese Erwägungen haben zu dem Entschlufs geführt, das fertiggestellte in einzelnen Heften (voraussichtlich 5—6) ohne feste Reihenfolge zu veröffentlichen. Ich bin mir wohl bewufst, dafs Lücken und Unsicherheiten hiervon die Folge sein werden, welche bei länger andauerndem Überarbeiten teilweise ausgefüllt und verbessert sein würden, indessen scheinen mir und dem Verleger, der mit anerkennenswerter Bereitwilligkeit auf meine Pläne eingegangen ist, die Vorteile ungesäumter Veröffentlichung und der Trennung der mehr technischen von den rein wissenschaftlichen Abschnitten überwiegend. Einzelne Lücken und Mängel, welche meinem Kollegen Hoogewerff und mir entgehen möchten, können bei dieser Einrichtung durch Nachträge verbessert werden. Ich rechne hierbei auf wohlwollende Mitwirkung Gleichstrebender und sage im voraus Fachgenossen, die es sich angelegen sein lassen wollen, die Brauchbarkeit des Werkes zu vermehren, meinen aufrichtigen Dank.

Delft, 30. Dezember 1894.

H. Behrens.

Inhaltsangabe.

I. Kohlenwasserstoffe der Anthracengruppe.

1. Für mikrochemischen Nachweis von Kohlenwasserstoffen der Benzengruppe ist man auf Umwandlung derselben in Phenole oder Amide angewiesen. Anders ist es mit den krystallisierbaren Kohlenwasserstoffen der Anthracengruppe bestellt, von denen die wichtigsten nebst einigen der häufig vorkommenden Verunreinigungen hier abgehandelt werden sollen. In den meisten Fällen kann hier die Krystallform als Kennzeichen dienen, jedoch muss die mikroskopische Untersuchung gewöhnlich durch eine angenäherte Trennung vorbereitet werden.

Für die Trennung der schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe kommt zunächst fraktionierte Sublimation in Betracht. Naphtalen siedet bei 218°, Fluoren bei 295°, Paraffin bei 330° (und darüber), Phenanthren bei 344°, Carbazol bei 355°, Anthracen und Akridin bei 360°, Pyren bei 370°, Chrysen bei 436°. Hierzu ist zu bemerken, daſs Carbazol und Akridin besonders leicht sublimieren, bei Temperaturen, die weit unter ihrem Siedepunkt liegen. Akridin kann mit Wasserdämpfen überdestilliert werden, ebenso Naphtalen, welches auch durch Erwärmen auf dem Wasserbade ziemlich schnell verflüchtigt werden kann.

Für die Krystallisation der Sublimate sind die Schmelzpunkte von Bedeutung. Für Paraffin liegt der Schmelzpunkt zwischen 40° und 60°, für Naphtalen bei 79°, für Phenanthren bei 99°, für Fluoren bei 112°, für Pyren bei 148°, für Anthracen bei 213°, für Chrysen bei 250°. Dem entsprechend erhält man von den leichter schmelzenden Kohlenwasserstoffen bis zum Phenanthren bisweilen flüssige Sublimate, wenn der auffangende Objektträger reichlich warm geworden war. Von den schwieriger schmelzenden Kohlenwasserstoffen zeigen Pyren und Reten Neigung sich in Gestalt von Tröpfchen abzusetzen. Anthracen und Chrysen liefern unter allen Umständen krystallinische Sublimate.

In zweiter Reihe kommen Lösungsmittel zur Anwendung, hauptsächlich Benzen, Alkohol und Essigsäure. Benzen löst Phenan-

thren, Paraffin und Pyren in beträchtlicher Menge, von Anthracen nimmt es nur 0,9, von Carbazol 0,5, von Chrysen 0,24 % auf. In 100 T. Alkohol lösen sich 5,3 Naphtalen, 2,62 Phenanthren, 1,37 Pyren, 0,92 Carbazol. Fluoren und Paraffin werden in erheblicher Menge gelöst, von Chrysen dagegen nur 0,1, von Anthracen nur 0,076 %. Eisessig ist ein gutes Lösungsmittel für Pyren, Carbazol und Akridin, auch läſst sich Phenanthren aus diesem Lösungsmittel umkrystallisieren, dagegen werden Anthracen und Chrysen nur in geringer Menge aufgenommen und Paraffin ist in Essigsäure fast unlöslich.

Von anderen Reagentien sind zu erwähnen: Schwefelsäure oder Salzsäure, zum Ausziehen von Akridin; Mischungen von Chromsäure mit Schwefelsäure und Essigsäure, durch welche die Kohlenwasserstoffe zu Chinonen oxydiert werden; endlich Salpetersäure, welche bald oxydierend, bald nitrierend wirkt. Anhaltendes Erwärmen, mit einer Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure, verwandelt alle oben genannten Substanzen, mit Ausnahme des Anthrachinons in leicht lösliche Oxydationsprodukte (Chinonsulfonsäuren, Phtalsäure). Durch Zusatz von Essigsäure kann die oxydierende Wirkung gemäſsigt werden. In Essigsäure gelöste Chromsäure zeigt bei gewöhnlicher Temperatur nur gegen Carbazol und Pyren sofortige Wirkung, bei dem Erwärmen mit der Lösung werden auch Chrysen, Phenanthren und Anthracen mehr oder weniger schnell oxydiert; dabei werden feinkrystallinische rote oder gelbe Chinone gebildet. — Salpetersäure greift zuerst das Carbazol an, dasselbe dunkelgrün färbend. Phenanthren verwandelt sich in heiſser verdünnter Salpetersäure in gelbe Tropfen, bei länger anhaltender Einwirkung von konzentrierter Säure entstehen gelbe Nadeln von Nitrophenanthrenchinon. Anthracen und Pyren werden nur von heiſser konzentrierter Säure angegriffen, sie liefern spärliche Nadeln und Haare. Chrysen wird in konzentrierter heiſser Säure gelb, ohne Krystallnadeln zu liefern. Paraffin erleidet keine sichtbare Veränderung. Naphtalen giebt gelbe Tropfen, die durch Ammoniak dunkelgelb gefärbt und teilweise gelöst werden, bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels entsteht farblose leicht lösliche Phtalsäure.

2. Sublimation. Für fraktionierte Sublimation von Kohlenwasserstoffen leistet eine dünne Glasplatte bessere Dienste als ein Glimmerplättchen oder Platinspatel. Man erhält auf dem Glase eine langsamere und zugleich besser lokalisierte Erhitzung. Von dünnen

Objektträgern hat man kein Springen zu befürchten, wenn man das Erhitzen in der Nähe einer Ecke vornimmt, etwa 8 mm von dieser entfernt. Einige Milligramme der Probe werden in einem Wassertröpfchen verteilt, das etwa 6 mm von einer Ecke entfernt ist, und bei gelinder Wärme getrocknet. Hiernach wird das Glas, etwa 2 mm hinter der Probe über einem Flämmchen von 10 mm Höhe erhitzt und ein zweiter Objektträger so darüber gehalten, daſs er sich mit einer Ecke darauf stützt und mit seiner Unterfläche etwa 2 mm von der Probe entfernt ist. Sobald sich Dämpfe zeigen und ein Beschlag an dem oberen Objektträger sichtbar wird, entfernt man die Probe von der Flamme, um das Anwachsen des Beschlages abzuwarten und denselben, je nach Umständen, durch nochmaliges Erwärmen zu verstärken oder ihn zur Untersuchung beiseite zu legen und auf anderen Objektträgern einen zweiten und dritten Beschlag herzustellen. Im allgemeinen lasse man die Beschläge in der Mitte undurchsichtig weiſs oder gelblich werden, sie sind dann an den Rändern in durchgehendem Licht gut abzusuchen und erfordern nicht allzugrosse Tropfen von Lösungsmitteln. Dicke Beschläge sind nicht unbedingt verwerflich; für Phenanthren sind sie sehr charakteristisch, und von Anthracen erhält man damit ausgezeichnet schöne Präparate, sie erfordern indessen für die mikroskopische Besichtigung besonders helles Licht und bei der Behandlung mit Lösungsmitteln viel Aufmerksamkeit und eine geübte Hand. — Um auch dünne Beschläge gut krystallisiert zu erhalten, hat man darauf zu achten, daſs die auffangenden Objektträger nicht zu kalt, und vor allen Dingen nicht mit Feuchtigkeit beschlagen sein dürfen. Andererseits hat man bei vorherigem Anwärmen derselben mit dem Schmelzpunkt der zu sublimierenden Substanz zu rechnen. Anthracen und Chrysen setzen sich niemals in Tropfenform ab, während Phenanthren und noch mehr Gemenge von Phenanthren und Naphtalen auf warmen Objektträgern Tröpfchen bilden, die vielfach untereinander verflieſsen.

3. Behandlung mit Lösungsmitteln. Bei gewöhnlicher Temperatur machen kleine Tropfen von Benzen wenig Schwierigkeit, während Alkohol und Essigsäure stets das Bestreben haben, sich auszubreiten und mit zahlreichen zungenförmigen Fortsätzen über den Objektträger zu kriechen. Man kann einige Abhilfe schaffen, indem man einen Platindraht oder ein spitziges Glasstäbchen in die Mitte des Tropfens bringt. Das Übel wird durch Erwärmen verschlimmert.

Handelt es sich darum, Anthracen oder Chrysen in Benzen zu lösen, so umgebt man die Schwierigkeit, indem man das Glas rings um das Sublimat erwärmt. Alsdann wird ein Tropfen Benzen darauf gebracht und mit dem Platindraht festgehalten, wobei zweckmäfsiges Neigen des Objektträgers ein Übriges thun muss. Man vermeide es, mit Alkohol oder Essigsäure in der Mitte erwärmter Objektträger zu arbeiten. Muss dies einmal gethan werden, so bringe man den Tropfen in einer warmen Glasröhre auf das Objekt und halte ihn darin eingeschlossen, bis man ihn nach beendigter Einwirkung in die nächste Ecke laufen lassen kann, wohin man ihn durch Erwärmen des Glases vollends zusammentreibt. Ein anderes Mittel zu demselben Zweck besteht darin, einen mit Alkohol oder Benzen befeuchteten Platindraht an der Seite auf das Glas zu setzen, wohin die Flüssigkeit kriechen will. Sie weicht dann vor dem Draht zurück. Eine derartige Abstofsung zwischen den Dämpfen zweier Flüssigkeiten kommt vielfach vor, so zwischen Benzen und Essigsäure, Benzen und Alkohol, Äther und Alkohol, Benzen und Phenol u. a. Einfacher gestaltet sich das Verfahren, wenn es sich darum handelt, ein Sublimat mit Essigsäure oder Alkohol auszuziehen, welches sich nahe bei einer Ecke des Objektträgers befindet. In diesem Fall erwärmt man das Glas in gröfserer Entfernung von der Ecke, setzt das Lösungsmittel auf und kann nun ziemlich sicher darauf rechnen, dafs es den erwärmten Bogen nicht überschreiten wird. Dasselbe Verfahren kommt oft in Anwendung, wenn es gilt, einen Tropfen behufs möglichst regelmäfsig verteilter Krystallbildung auf dem Fleck verdampfen zu lassen. Man erwärmt zu dem Ende die Ecke so weit, dafs der Tropfen sich ein wenig zurückzieht und giebt dem Objektträger eine solche Neigung, dafs der Tropfen sich nicht wieder an den Rand des Glases begeben kann.

4. Verhalten der einzelnen Substanzen. Akridin ($C_{13}H_9N$), Chinolin und Pyridinbasen werden durch Salzsäure ausgezogen, am besten aus einer gröfseren Probe von einigen Decigrammen, die man behufs feinerer Zerteilung in einem Schälchen oder Tiegel sublimiert hat. Das feine Pulver wird mit konzentrierter Salzsäure angefeuchtet, nach 5 Minuten wird ein gleiches Volumen Wasser zugefügt, hierauf wird filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zusammen mit dem ersten Waschwasser konzentriert, bis der gröfste Teil der freien Säure beseitigt ist, und nach Zusatz von Wasser das

Akridin mittelst Pikrinsäure aus der heifsen Lösung gefällt. Chinolin, das möglicherweise mit dem Akridin niedergeschlagen sein könnte, unterscheidet sich durch die Löslichkeit seines Pikrats in heifsem Wasser, woraus es in langen Spiefsen krystallisiert, während die Nädelchen (6—10 μ) des Akridinpikrats auch in heifsem Wasser fast unlöslich sind.

Weniger empfindlich ist die Reaktion mit Natriumsulfit, welches in Lösungen von Akridin, welche freie Salzsäure enthalten, einen feinkrystallinischen gelben Niederschlag hervorbringt, aus Stäbchen von 30—60 μ bestehend. Wird die Reaktion in heifser Lösung ausgeführt, so krystallisieren bei dem Erkalten schiefwinklige gelbe Prismen (100 μ), stark polarisierend, mit einem Auslöschungswinkel von 20°. Hat man auf Chinolin keine Rücksicht zu nehmen, so kann Akridin aus Lösungen, die freie Salzsäure enthalten, auch bei starker Verdünnung, durch Kaliumferrocyanid gefällt werden. Der Niederschlag ist bräunlich, zeigt Stäbchen (20—30 μ), langsam abgeschieden rechtwinklige und schiefwinklige Kreuze (bis 60 μ). Oder aus Lösungen in Benzen durch Tetrachlorchinon, welches darin blafsgelbe rechtwinklige Prismen und Täfelchen (60 μ) hervorbringt. Sie sind in Benzen schwer löslich, stark lichtbrechend und stark polarisierend, mit gerader Auslöschung. Akridin verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, jedoch so langsam, dafs die Destillation nicht zu empfehlen ist. Aus dem Destillat wird es am besten mittelst Pikrinsäure niedergeschlagen.

Chinolin und Pyridinbasen werden nur ausnahmsweise als Verunreinigungen von Kohlenwasserstoffen der Anthracengruppe vorkommen. Sie können nach dem Akridin gefällt werden, das Chinolin mittelst Platinichlorid als Chloroplatinat, Pyridin und seine Homologen mit einem kleinen Rest von Chinolin mittelst Platinichlorid und Natriumjodid als Jodoplatinate.

5. Naphtalen ($C_{10}H_8$) kann aus der mit Säure behandelten Probe durch Destillation mit Wasser abgeschieden werden. Auch kann man durch behutsames Sublimieren den gröfsten Teil des Naphtalens, fast frei von Phenanthren, in dem ersten Beschlage anhäufen. Dünne Beschläge von Naphtalen erscheinen geflossen, dicke Beschläge sind in reflektiertem Licht blättrig, perlmutterglänzend, oft mit schönem Farbenspiel. Absoluter Alkohol löst die Beschläge von Naphtalen mit Leichtigkeit, durch Verdunsten des Lösungsmittels erhält

man schön ausgebildete Rauten und Sechsecke (120—200 μ), mit einem Auslöschungswinkel von 40° (zu ∞ P). Durch vorsichtig geleitete Destillation mit Wasser erhält man X-förmig verwachsene irisierende Blättchen (200 μ), der gröfste Teil des Naphtalens findet sich als geflossener Überzug im Halse des Destilliergefäfses.[1])

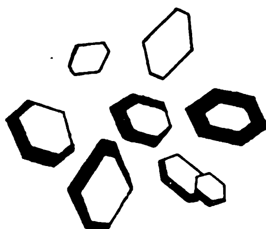


Fig. 1. Naphtalen, aus Alkohol krystallisiert. 60 : 1.

6. Nach dem Naphtalen sublimieren Carbazol ($C_{12}H_9N$) und Phenanthren. In dünnen Beschlägen erscheint Carbazol in Gestalt von Nadeln (30—40 μ), die man auch aus Lösungen in Alkohol erhält. In dicken Beschlägen und in Krystallisationen aus Benzen und aus Essigsäure findet man irisierende Blättchen, die zu sternförmigen Drusen (50—70 μ) verwachsen sind. Beide Formen sind von kleinen Krystallen von Phenanthren nicht zu unterscheiden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe, die Lösung liefert keine brauchbaren Krystalle. Vor allem charakteristisch ist die grüne Färbung, welche Salpetersäure und andere Oxydationsmittel (Chromsäure, Kaliumpermanganat) in dieser Lösung und auch an festem Carbazol hervorbringen. Die Färbung beginnt mit intensivem Blaugrün, sie geht allmählich in Grasgrün, Bräunlichgrün und schliefslich in Gelbbraun über. Aus einer Lösung von Carbazol in Essigsäure fällt Chromsäure einen

[1]) Acenaphten ($C_{12}H_{10}$) destilliert mit Wasser weniger leicht über als Naphtalen, in Schüppchen und geflossenen Klümpchen von 60—80 μ. Lösungen in Chloroform und in Essigsäure lassen Nadeln (80—100 μ) und strahlige Aggregate zurück. Wird die Lösung in Essigsäure mit Chromsäure und Schwefelsäure versetzt, so entsteht kein Chinon, sondern Naphtalendicarbonsäure, in farblosen Nadeln krystallisierend. Gleichzeitig entstandenes Naphtochinon wird am besten, nach Entfernung des gröfsten Teils der Chromsäure, mittelst Hydrochinon aufgesucht. Man erhält schön blaue dichroitische Dendriten von gemischten Chinhydronen (29, c, Anm.).

Fluoren ($C_{13}H_{10}$) destilliert spärlich mit Wasserdämpfen, in stark lichtbrechenden Körnchen, die auf dem Wasser ein unregelmäfsiges Netzwerk darstellen. In Sublimaten bildet es Körner und irisierende Blättchen (60—100 μ), oft auf der Kante stehend. Aus Alkohol und aus Essigsäure erhält man Eisblumen, aus dünnen Rauten aufgebaut. Die violette Fluorescenz ist recht schwach. Durch Oxydation mit Chromsäure erhält man lanzettförmige Blätter (150 μ) von Diphenylenketon, die unter 100° schmelzen. Gleichzeitig entstandenes Phenanthrenchinon gelangt viel früher zur Abscheidung.

gelatinös-flockigen Niederschlag, wahrscheinlich eine Chromiverbindung des grünen Oxydationsprodukts. Festes Carbazol wird durch gelindes Erwärmen mit Salpetersäure unter Erhaltung der Form gefärbt; gleichzeitig entsteht eine Unzahl feiner Nadeln (10—20 μ), bisweilen auch grüne Rauten und Kreuze (30 μ). Durch diese Nadeln, verbunden mit leichter Grünfärbung am Rande des mit Salpetersäure erwärmten Probetropfens wird das Carbazol angezeigt, wenn es in einem wässerigen Destillat fein zerteilt ist. Begleitendes Naphtalen wird hierbei zu Phtalsäure oxydiert, die nach dem Eintrocknen des Probetropfens sublimiert werden kann. Von gröfseren Mengen festen Naphtalens kann Carbazol durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol getrennt werden. Das Naphtalen verflüchtigt sich recht schnell mit dem verdunstenden Alkohol, während das Carbazol sich am Rande des Tropfens anhäuft und durch Befeuchten mit Salpetersäure und gelindes Erwärmen als lebhaft grüner Saum sichtbar gemacht werden kann. Von Anthracen kann Carbazol durch Benzen oder Alkohol, von Paraffin durch Essigsäure getrennt werden.

Die meiste Schwierigkeit machen Sublimate, in welchen Carbazol mit viel Phenanthren gemengt ist. Mit Lösungsmitteln ist hier nichts zu erreichen, ebenso ist konzentrierendes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu verwerfen, weil hierbei das Phenanthren gelbe Tropfen bildet, welche die Reaktion des Carbazols verdecken können. Vorsichtiges Erwärmen mit starker Salpetersäure färbt derartige Sublimate ziemlich gleichmäfsig grünlichgelb, weil die kleinen Nadeln und Blättchen von Carbazol an den gröfseren Krystallgebilden von Phenanthren haften. Günstigere Bedingungen erhält man mit Krystallisationen aus Essigsäure oder Benzen. Sie zeigen nach dem Erwärmen mit Salpetersäure grüne Tüpfel, Krystalldrusen von Carbazol entsprechend. Meistens tritt die Färbung am Rande des Tröpfchens von Salpetersäure besonders deutlich auf. Ist sie zweifelhafter Art, so setze man ein Tröpfchen konzentrierte Schwefelsäure zu, an dessen Rande dunkelgrüne Flecke und Wolken entstehen, wo derselbe mit dem Oxydationsprodukt von Carbazol in Berührung kommt. Die Reaktion ist, in dieser Weise ausgeführt, auch in Gegenwart von viel Phenanthren[1]) sehr empfindlich, aber auch recht vergänglich. Liegt kein Phenanthren vor, wovon man sich nötigenfalls durch Krystallisation aus Essigsäure

---

[1]) Phenanthren giebt bei gleicher Behandlung eine blafsgelb gefärbte Flüssigkeit.

oder Benzen überzeugen kann, so verdient die Anwendung von verdünnter Salpetersäure den Vorzug. Die Färbung erfolgt damit kurz vor dem Eintrocknen, man sieht dieselbe unter dem Mikroskop an den einzelnen Teilchen von Blafsgelb zu Grün fortschreiten und kann das fertige Präparat beliebig lange bewahren.[1])

7. Reines Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) ist leicht und sicher nachzuweisen, auch in Gemengen mit Anthracen und Chrysen macht es keine Schwierigkeiten, dagegen ist die Anwesenheit von Naphtalen oder Carbazol störend, und Paraffin kann im mikroskopischen Bilde das Phenanthren ganz verdecken. Naphtalen kann durch Erwärmen auf dem Wasserbade verflüchtigt werden. Aus Gemengen mit Anthracen oder Chrysen läfst Phenanthren sich mit Benzen oder Essigsäure ausziehen. Aus einer Lösung in Benzen krystallisiert es in grofsen irisierenden Schuppen von der Gestalt von Weidenblättern (200—500 μ), die teils einzeln verstreut sind, teils am Rande des Probetropfens zusammengedrängt, die freien Spitzen der Mitte zukehrend. Sie besitzen ziemlich starke positive Doppelbrechung, mit Auslöschung parallel zur Längsachse. Um diese charakteristischen Krystallblättchen zu erhalten, mufs man einen recht grofsen Tropfen des Lösungsmittels anwenden, hat dann aber acht zu geben, dafs derselbe während des Verdunstens auf demselben Fleck bleibt und sich nicht ausbreitet. Macht dies Schwierigkeit, so sammelt man die Flüssigkeit um die Spitze eines Platindrahts und zieht diese erst dann zurück, wenn der Tropfen auf 3—4 mm zusammengeschwunden ist. Durch langsames Verdunsten einer Lösung in Essigsäure erhält man von Phenanthren sauber ausgebildete sechsseitige Täfelchen (50—60 μ), mit Winkeln von 108 und 126°, die in der Richtung der Halbierungslinie der Winkel von 108° auslöschen. Liegt ein Gemenge von Phenanthren mit Carbazol oder Paraffin vor, so lasse man die Sublimate möglichst dick werden und untersuche dieselben in reflektiertem Licht. Dünne Sublimate von Phenanthren

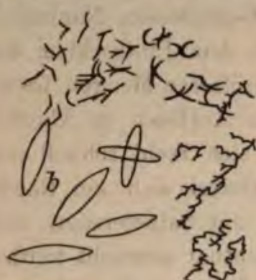
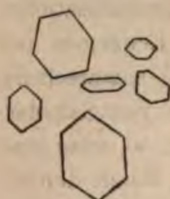


Fig. 2. Phenanthren, sublimiert, bei b aus Benzen umkrystallisiert. 130 : 1.


Fig. 3. Phenanthren, aus Essigsäure krystallisiert. 60 : 1.

[1]) Eine schön krystallisierende rote Verbindung mit Phenanthrenchinon soll in dem Abschnitt über Chinone beschrieben werden.

bilden ein unregelmäſsiges Netzwerk, das an sich recht charakteristisch ist, aber durch Tröpfchen von Paraffin unkenntlich gemacht werden kann. Von dicken Sublimaten erheben sich Spieſse senkrecht zur Fläche des Objektträgers und diese verzweigen sich wieder zu einem schwebenden Netzwerk, das durch den leisesten Luftzug in Bewegung gesetzt wird und überdies durch seine seltsamen Biegungen und Knickungen jedem Beobachter auffallen muſs. In zweifelhaften Fällen erwärme man die Sublimate mit ziemlich konzentrierter Salpetersäure. Paraffin wird hierbei nicht merklich angegriffen, Anthracen und Pyren liefern, ohne Formveränderung, spärliche Härchen, Chrysen wird ohne Formveränderung und ohne krystallinische Ausscheidungen grünlichgelb gefärbt. Dagegen wird Phenanthren schnell und stark angegriffen, es bilden sich dunkelgelbe Tropfen und um diese entsteht ein Spinngewebe von gebogenen und geknickten Fäden. Nach länger anhaltendem Erwärmen erhält man am Rande des Tropfens gelbe Nadeln von Nitro-Phenanthrenchinon (150—200 μ), welche nicht mit den viel kleineren Nädelchen (10—20 μ), welche Carbazol bei gleicher Behandlung liefert, verwechselt werden können. Umständlicher, aber sehr sicher ist die Oxydation zu Phenanthrenchinon. Das Phenanthren kann mit Hilfe dieser Reaktion von allen begleitenden Substanzen unterschieden werden. Es ist zweckmäſsig, vorher Scheidung mittelst Benzen anzuwenden, welches den gröſsten Teil des Anthracens und Chrysens ungelöst läſst. Als Oxydationsmittel dient ein Gemisch von gleichen Volumen Wasser, Essigsäure und Schwefelsäure mit kleinen Zusätzen von Chromsäure. Mit dieser Mischung erhält man nur von Anthracen und Phenanthren schwerlösliche und leicht krystallisierende Oxydationsprodukte. Die Oxydation des Phenanthrens geht schon bei gewöhnlicher Temperatur und in verdünnter Chromsäurelösung ziemlich schnell vor sich. Kurze Zeit, nachdem der Tropfen mit einem in konzentrierte Chromsäurelösung getauchten Platindraht berührt ist, findet man einen Teil des Sublimats zu einem Faserwerk von feinen Nadeln umgewandelt. Zeigt sich nach flüchtigem Erwärmen, daſs die Umwandlung nicht weit genug fortgeschritten ist, so macht man einen zweiten Zusatz von Chromsäure. Ein Übermaſs ist zu vermeiden, um schlieſslich das Phenanthrenchinon durch konzentrierendes Erwärmen in der Schwefelsäure lösen zu können, ohne Gefahr einer zu weit getriebenen Oxydation. Nach dem Erkalten wird es durch allmähliches Anziehen von Wasser in Gestalt gelber Nadeln

wieder ausgefällt, die sich von Anthrachinon durch geringere Länge (300—500 μ), Neigung zu fächerförmiger und federförmiger Verzweigung, dunklere Farbe und vor allem durch ziemlich starken Dichroismus (von farblos oder blaſsgelb zu schwärzlich braun) unterscheiden, welcher dem Anthrachinon abgeht. Andere Kennzeichen sind unter § 28 angegeben. Für die Scheidung von Paraffin und Phenanthren ist Essigsäure zu empfehlen. Das Paraffin bildet nach dem Erkalten einen zusammenhängenden Überzug, so daſs man die Flüssigkeit leicht und mit geringem Verlust in die nächste Ecke überführen kann. Sie liefert durch langsames Verdunsten fast reines Phenanthren in schön ausgebildeten sechsseitigen Täfelchen.

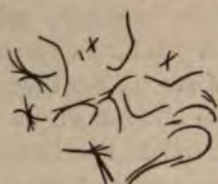


Fig. 4. Phenanthrenchinon, aus Schwefelsäure krystallisiert. 60:1.

8. Anthracen ($C_{14}H_{10}$) ist unter allen Umständen ohne Schwierigkeit nachzuweisen, mag es nun mit Phenanthren und Carbazol oder mit Pyren und Chrysen gemengt sein. Es krystallisiert in der Regel prismatisch, in Gesalt silberglänzender farbloser oder blaſsgelblicher Stäbchen, die nicht selten 2 mm lang werden. Ganz vereinzelt wurde mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Anthracen in schmalen Blättchen sublimiert erhalten. Ist genügendes Material vorhanden, so mache man einige Versuche mit dicken Sublimaten, in reflektiertem Licht. Man kann auf diese Weise Anthracen neben Carbazol, Pyren und Chrysen an dem ihm eigentümlichen zierlichen silberglänzenden Strauchwerk erkennen, welches aus langen geraden Stäbchen zusammengesetzt ist. In Gegenwart von viel Phenanthren verliert dies Verfahren seine Brauchbarkeit. Man versuche mittelstarke Sublimate mit Benzen auszuziehen. Sehr kleine Mengen von Anthracen können vollständig mit Carbazol und Phenanthren in Lösung gehen, aber auch in diesem Fall wird das Anthracen durch seine geringe Löslichkeit und groſse Krystallisationsfähigkeit zur Wahrnehmung gebracht. Es scheidet sich vorwiegend am Rande des Tropfens aus, und zwar stets in Gestalt scharf ausgebildeter Stäbchen (100—150 μ), teils vereinzelt, teils zu unregelmäſsigen Sternen verwachsen. Die Krystalle zeigen starke



Fig. 5. Anthracen, sublimiert, bei b aus Benzen umkrystallisiert. 130:1.

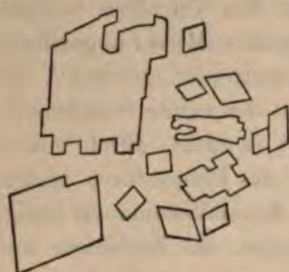
negative Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Um in Anthracen kleine Beimengungen der genannten Substanzen aufzufinden, kann man dasselbe Verfahren, mit einigen kleinen Abänderungen anwenden. Durch fraktionierte Sublimation einer Probe von 0,2 g werden die leicht flüchtigen Verunreinigungen in einem oder zwei Beschlägen angehäuft. Man bewerkstelligt diese Sublimation in einem flachen Uhrglase auf einem kleinen Sandbad, zum Auffangen dient eine Glasplatte, wie man sie zum Bedecken von Trichtern benutzt. Die Sublimate werden mit einem blanken, schmalen Messer abgeschabt, von hier mit dem Platindraht in einen Wassertropfen gebracht, der auf den Objektträger gesetzt ist, auf welchem die zweite fraktionierte Sublimation ausgeführt werden soll. Gelingt es nicht, durch mikroskopische Besichtigung in reflektiertem Licht das Phenanthren in dem zweiten Sublimat aufzufinden, so wende man Krystallisation aus Essigsäure an, mit allen Vorsichtsmaſsregeln gegen das Zerflieſsen und Kriechen des Probetropfens. Handelt es sich nur darum, die Anwesenheit von Anthracen neben groſsen Mengen anderer Kohlenstoffverbindungen festzustellen, so hat man an der Oxydation zu Anthrachinon ein Hilfsmittel von allgemeiner Anwendbarkeit. Die Sublimate, in welchen die mikroskopische Untersuchung Anthracen vermuten läſst, werden mit der Mischung erwärmt, welche für die Oxydation von Phenanthren angegeben ist, dabei wird so viel Chromsäure angewendet, daſs ein kleiner Teil derselben unzersetzt bleibt. Die dunkelfarbige Schmelze läſst man aus der Luft Wasser anziehen, um das Anthrachinon in recht groſsen Krystallnadeln zu erhalten. Die schwärzlichgrüne Mutterlauge wird durch Absaugen mit Filtrierpapier und vorsichtiges Auswaschen beseitigt. Zu weiterer Reinigung dient abermaliges Erwärmen mit Chromsäure und so viel konzentrierter Schwefelsäure, daſs vollständige Lösung erzielt wird. Hierbei bleibt nur das sehr widerstandsfähige Anthrachinon unverändert. Läſst die Krystallisation nach dem Erkalten zu lange auf sich warten, so kann sie durch Anhauchen beschleunigt werden. Anthrachinon krystallisiert in gelben Nadeln von derselben Gröſse wie Anthracen. Im ganzen fallen sie dünner aus, in stark



Fig. 6. Anthrachinon, aus Schwefelsäure krystallisiert. 60:1.

verunreinigten Proben haarähnlich, leicht gekrümmt. Ihre Doppelbrechung ist so viel stärker als die des Anthracens, daſs auch die dünnsten Haare lebhaft polarisieren.

9. Pyren ($C_{16}H_{10}$) sublimiert groſsenteils mit Anthracen, oft noch von ein wenig Phenanthren begleitet. Der Rest findet sich, mit Chrysen gemengt, in dem letzten Sublimat. Das Pyren bleibt in den Sublimaten meistens versteckt, es bildet nur ausnahmsweise gut begrenzte rautenförmige Krystalle. Alkohol löst es ziemlich leicht, neben Phenanthren und sehr wenig Anthracen, die Lösung giebt groſse farblose Rauten und Aggregate von schiefwinkligen Blättchen mit paralleler Verwachsung (60—300 μ), ziemlich stark lichtbrechend und polarisierend, mit diagonaler Auslöschung. Spitzer Winkel der Rauten = 66°. Aus Benzen erhält man selten ringsum ausgebildete Krystalle; meistens entsteht ein Gitterwerk mit Winkeln von 90° und 65°, auf welchem kleine Dreiecke verstreut sind, ein Bild, das für Pyren recht charakteristisch ist. Essigsäure giebt sowohl die Rauten als das Gitterwerk; sie ist schwieriger zu behandeln als Benzen, dafür bietet sie den Vorteil, das Pyren als Chinon abscheiden zu können. Es wird ebenso leicht oxydiert wie Carbazol. Setzt man zu der Lösung in Essigsäure ein wenig Chromsäure, so scheidet sich sogleich ein brauner flockiger Niederschlag ab, der aus winzigen verfilzten Nädelchen besteht. Wahrscheinlich eine Chromiverbindung des Pyrenchinons.[1])


Fig. 7. Pyren, aus Alkohol krystallisiert. 60:1.

10. Nachdem die letzten Sublimate wiederholt mit Alkohol ausgezogen sind, bleibt in denselben nur Chrysen ($C_{18}H_{12}$) und Anthracen zurück. Die Temperatur, bei welcher Chrysen verflüchtigt wird, ist so hoch, daſs durch fraktionierte Sublimation fast vollkommene Scheidung von Anthracen zu erreichen ist. Sublimate von Chrysen haben ein körnig-krystallinisches Ansehen, welches durch Umkrystallisieren aus Benzen (auf einem erwärmten Objektträger) nicht erheblich verändert wird. Die Krystalle sind im günstigsten Falle rautenförmige Blättchen, mit diagonaler Auslöschung, ähnlich denen des

[1]) Mit verdünnter Schwefelsäure und Benzen erhält man aus diesem Niederschlage eine gelbe Lösung, welche kleine rotgelbe Prismen zurückläſst.

Pyrens, jedoch von sehr blasser Begrenzung und kaum halb so grofs. Meistens sind sie, wie die Blättchen von Carbazol, zu kleinen Drusen verwachsen. Die auffallendste Eigenschaft des Chrysens ist seine prächtige lichtviolette Fluorescenz, die unter schwacher Vergröfserung in reflektiertem Licht besonders schön ausfällt und an dicken Sublimaten leicht wahrzunehmen ist. Man achte auf die Möglichkeit der Verwechslung mit Interferenzfarben, die bei genauer Besichtigung mehr Abwechslung zeigen. Zu weiterer Prüfung mufs man sich gröfsere mefsbare Krystalle verschaffen, die man aus Lösungen in Benzen erhalten kann. Man löst ein mittelstarkes Sublimat auf dem erwärmten Objektträger in einem grofsen Tropfen Benzen, treibt denselben durch Erwärmen aus der Ecke fort und sorgt durch geschickte Abänderung der Neigung und Wärmeverteilung dafür, dafs er während des Verdunstens seinen Ort nicht verändert. Die besten Krystalle bilden sich zuletzt in der Mitte des Tropfens. Es sind grofse farblose Rauten (400 μ), oft kreuzweis oder zu sternförmigen Rosetten (600—800 μ) verwachsen. Sie sind so dünn und blafs, dafs sie nur bei excentrischer Stellung des Spiegels oder zwischen gekreuzten Nicols gut begrenzt erscheinen. Die Auslöschung ist diagonal, der spitze Winkel der Rauten meist 75°. Ein Gitterwerk, wie von Pyren, oder gerade Stäbchen, wie die des Anthracens kommen in Krystallisationen von Chrysen nicht vor. — Von Salpetersäure wird Chrysen wenig angegriffen; durch Erwärmen mit Chromsäure und Essigsäure entstehen rote Körner und Stäbchen von Chrysenchinon; mit Chromsäure und Schwefelsäure entstehen leicht lösliche farblose Oxydationsprodukte.



Fig. 8. Chrysen, sublimiert, bei b aus Benzen umkrystallisiert. 130:1.

Durch Säuren ausgezogen: Akridin. Wird mit Pikrinsäure gefällt.

Erstes Sublimat: Naphtalen (Acenaphten, Fluoren). Mit Wasser, leichter noch mit Alkohol verflüchtigt.

Zweites Sublimat: Phenanthren, Carbazol, Paraffin. Essigsäure läfst Paraffin ungelöst. Salpetersäure färbt Carbazol grün

Drittes Sublimat: Anthracen, Phenanthren, Pyren. Alkohol (Benzen) läfst Anthracen ungelöst.

Viertes Sublimat: Chrysen, Pyren. Alkohol läfst Chrysen ungelöst.

II. Phenole.

11. Allgemeine Bemerkungen.

Die Phenole sind ohne Zersetzung zu verflüchtigen, sie sublimieren leicht und vollständig. Mit Wasserdampf überzudestillieren: Phenol, die Kresole, Thymol und in geringem Maſse α-Naphtol.

Sublimate, die durch Anhauchen zu ölähnlichen, nicht wieder erstarrenden Tropfen verflüssigt werden, erhält man von Phenol und von den Kresolen.

Sublimat in Wasser leicht löslich: Pyrogallol, Resorcinol.

Etwas schwerer löslich: Hydrochinon, Phloroglucol.

Schwer löslich: Thymol, die Naphtole.

Die Phenole zeigen, in Wasser gelöst, keine saure Reaktion. Sie lösen sich leicht in Alkalien, aus diesen Lösungen werden sie durch die schwächsten Säuren (auch durch Ammoniumkarbonat) abgeschieden. Dabei krystallisieren die Naphtole sogleich, Thymol krystallisiert träge, aber sehr schön, aus konzentrierten Lösungen erhält man ölähnliche Tropfen von Phenol und den Kresolen, in Lösung bleiben die Dioxybenzene und Trioxybenzene.

Mit p-Diazobenzensulfonsäure geben alkalische Lösungen von Phenolen starke Färbungen in Gelb und Rot, mit Ausnahme von Hydrochinon. Gelb, bis bräunlichgelb: Phenol, Kresol, Thymol. Orange: Resorcinol. Braun: Pyrogallol. Rot: Phloroglucol, Naphtol.

12. Phenol ($C_6H_5 \cdot OH$).

a. Für mikrochemische Nachweisung sehr kleiner Mengen von Phenol ist vor allem die Überführung in Tribromphenol ($C_6H_2Br_3 \cdot OH$) geeignet. Dasselbe scheidet sich aus sehr verdünnten Lösungen von Phenol in Gestalt blasser farbloser Stäbchen (40—60 μ), aus weniger verdünnten Lösungen in Büscheln von längeren Stäbchen ab (200—2000 μ), welche die Oberfläche des Probetropfens mit einem dichten Netzwerk überziehen können. Tribromphenol verbreitet einen durchdringenden und lange haftenden Rauchgeruch und sublimiert leicht in schönen Nadeln. Von Alkalien wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Wasser nimmt auch bei Siedhitze



Fig. 9. Tribromphenol. 130:1.

wenig davon auf. Natriumamalgam entzieht ihm das Brom und liefert eine alkalische Lösung von Phenol, geeignet für Reaktionen mit Diazobenzenverbindungen. Um kleine Mengen von Phenol in diese für die Abscheidung und Erkennung sehr geeignete Verbindung überzuführen, bringe man den Probetropfen auf die Mitte eines Objektträgers und etwa 10 mm von ihm entfernt ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure, welchem man ein wenig Kaliumbromid und Kaliumchlorat zusetzt. Die beiden Tropfen werden alsdann mit einem kleinen Uhrglase bedeckt und der Säuretropfen gelinde erwärmt. Nach einigen Sekunden wird sich auf dem gröfseren Tropfen ein weifslicher Anflug zeigen, wenn eine irgend erhebliche Menge von Phenol zugegen ist. Will man das Tribromphenol sammeln, so kann man die unter dem Überzug befindliche Flüssigkeit mit dem Platindraht beiseite ziehen und mit Filtrierpapier absaugen.

b. Alkalische Lösungen von Phenol werden durch p-Diazobenzensulfonsäure[1]) lebhaft gelb gefärbt; durch Ansäuern mit Essigsäure wird die Farbe lichter. Werden jetzt einige Krystalle von Natriumchlorid in die Flüssigkeit gebracht, so erfolgt Fällung, zuerst pulverig, lichtgelb, später in Gestalt lichtgelber rechtwinkliger trüber Täfelchen (30—40 μ) von Azobenzenphenolsulfonsäure (Sulfanilsäure-azo-phenol, Schultz und Julius, Tab. Übers. d. künstl. Farbst.).



Fig. 10. Azobenzenphenolsulfonsäure. 130:1.

c. Mit einer kalt gesättigten Lösung von p-Nitrosodimethylanilinnitrat liefert eine gesättigte Lösung von Phenol nach Zusatz von Natriumacetat sofort krummstrahlige spinnenähnliche Aggregate (200 μ) von gelben durchsichtigen Blättchen. Verdünntere Lösungen bedürfen längere Zeit, liefern dann aber auch besser ausgebildete

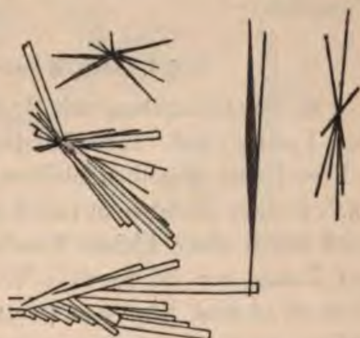


Fig. 11. Phenol und p-Nitrosodimethylanilin. 60:1.

[1]) Man bringt ein Körnchen des Reagens in die alkalische Lösung, für schnelle Reaktion in wässeriger Lösung ist es besser, das Reagens auf dem Objektträger unter Zusatz von Natriumkarbonat in wenig Wasser zu lösen.

Krystalle, rechtwinklige Leisten (60—80 μ) mit mittelstarker Polarisation und gerader Auslöschung, am Rande des Probetropfens Fächer von dünnen, mehr oder weniger verzweigten Stäbchen (150—200 μ). Orthokresol zeigt ähnliche Reaktion mit p-Nitrosodimethylanilin.

d. Salpetersäure wirkt auch in ziemlich starker Verdünnung nitrierend. Durch Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Trinitrophenol (Pikrinsäure), welches mit Wasser eine klare hellgelbe Lösung giebt. Durch Abdampfen mit Ammoniak entstehen gelbe Dendriten von Ammoniumpikrat, und aus diesem durch Zusatz von Wasser und Thallonitrat schwerlösliche Spieſse und schiefwinklige Dendriten von Thallopikrat, stark polarisierend und in reflektiertem Licht citronengelb gefärbt (Unterscheidung von Kresolen). Mit Phenolsulfonsäuren giebt Salpetersäure eine rötliche Färbung, die indessen nach einigen Sekunden der gelben Farbe des Trinitrophenols Platz macht. Auch hierin zeigen die Kresole ein anderes Verhalten.

e. Spuren von Phenol können als grünlichblaues kupferglänzendes Indophenol abgeschieden werden durch Zusatz von Dimethyl-p-Phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) und Wasserstoffsuperoxyd zu der mit Natriumkarbonat alkalisch gemachten Lösung. Die Reaktion erfordert etwa 10 Minuten, sie wird durch Erwärmen nur wenig beschleunigt. Ihre Empfindlichkeit läſst nichts zu wünschen übrig, leider gestattet die amorphe Beschaffenheit und die chemische Indifferenz des Reaktionsproduktes keine Unterscheidung von verwandten Phenolen. —

13. Die Kresole ($C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$).

a. Bei Behandlung mit Brom (12, a) bedecken wässerige Lösungen der Kresole sich mit ölähnlichen Tröpfchen. Von o-Kresol und p-Kresol sind dieselben bleibend, Tribrom-m-Kresol verwandelt sich nach einigen Minuten in radial verzweigte Krystalliten. Tribromkresol wird durch einen kleinen Zusatz von Alkali leicht in Lösung gebracht; auf Zusatz von Säure fällt Tribrom-o-Kresol in Gestalt von Nädelchen (8 μ) und Körnchen (3 μ) aus, Tribrom-p-Kresol als Tröpfchen, Tribrom-m-Kresol in Gestalt langer Spieſse (200 μ und darüber), mit starker negativer Doppelbrechung und 12° Auslöschungsschiefe.

b. p-Diazobenzensulfonsäure färbt alkalische Lösungen von Kresol orange bis weinrot, ohne Trübung hervorzubringen, falls die Lösungen nicht sehr konzentriert oder stark mit Alkalisalzen

verunreinigt sind. Mit o-Kresol erhält man rötliches, mit m-Kresol bräunliches Orange, mit p-Kresol ein dunkles Rot. Auf Zusatz von Ammoniumkarbonat oder Natriumbikarbonat erfolgt für o-Kresol keine Änderung; für p-Kresol geht die Farbe schnell in blasses Gelb über, dabei bleibt die Lösung klar; mit m-Kresol erfolgt bräunliche Trübung durch Ausscheidung feiner Nadeln (12—20 μ). Wird jetzt ein Übermafs von Natriumchlorid zugesetzt, so erhält man von o-Kresol dunkelgelbe Körner (20—30 μ) und krumme Stäbchen (150—200 μ), von p-Kresol hellgelbe Nadeln und Sternchen (40 μ), unter günstigen Umständen gröfsere Nadeln und Garben (bis 1000 μ), die auch in durchgehendem Licht hellgelb erscheinen. Nach Entfernung der Mutterlauge werden sie von Wasser leicht mit kirschroter Farbe gelöst. Von m-Kresol erhält man einen flockigen bräunlichen Niederschlag, aus sehr kleinen Nadeln bestehend (10 μ). Diese Reaktion ist ebenso empfindlich wie charakteristisch.

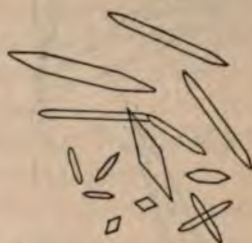


Fig. 12. Azobenzen-m-Kresolsulfonsäure. 130:1.

c. Mit p-Nitrosodimethylanilinnitrat und Natriumacetat, in neutraler oder schwach saurer Lösung, giebt o-Kresol bei schneller Fällung reich verzweigte krummstrahlige Rosetten, ähnlich denen des Phenols, aus erwärmten oder stärker verdünnten Lösungen krystallisieren H förmige Plättchen und rechtwinklige grünlichgelbe Prismen (100—150 μ), optisch negativ, mit gerader Auslöschung. Von p-Kresol erhält man spitze Nadeln und in der Längsrichtung gestreifte, gleichsam faserige Blättchen (500—700 μ), X förmig gekreuzt oder zu grofsen Sternen verwachsen. Optisch negativ, Auslöschungswinkel 15°. Farbe: lichtgelbbraun, mit charakteristischem Dichroismus von gelb zu braun. Aus Lösungen von m-Kresol krystallisieren breite rechtwinklige Tafeln (300—500 μ), gelblichgrün, ohne Dichroismus, optisch negativ, unter 15° auslöschend.



Fig. 13. o-Kresol und p-Nitrosodimethylanilin. 60:1.



Fig. 14. p-Kresol und p-Nitrosodimethylanilin. 60:1.

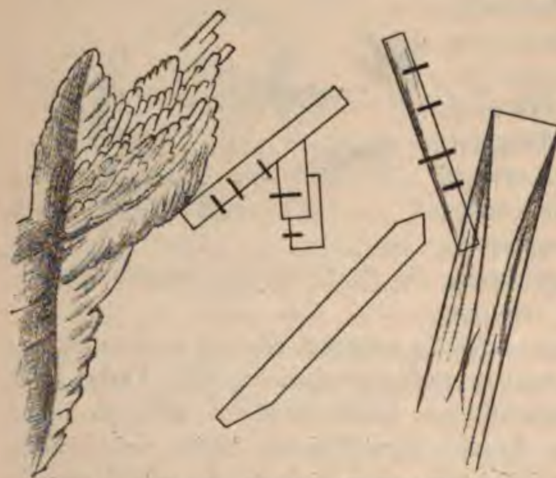
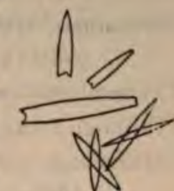


Fig. 15. m-Kresol und p-Nitrosodimethylanilin. 60:1.

d. Nitrosierung, durch Zusetzen von Kaliumnitrit zur alkalischen Lösung und Ansäuern mit Essigsäure führt mit o-Kresol und p-Kresol zu nichtssagenden Trübungen. In Lösungen von m-Kresol erfolgt zunächst eine leichte, stetig zunehmende Trübung, nach etwa 5 Minuten erscheinen trübe blafsgelblichgraue Linsen (150 μ), mit schwacher positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Sie sind kennzeichnend für m-Kresol.

e. Bringt man ein Tröpfchen Kresol in eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure mit 5% Salpetersäure, so färbt es sich schwarzbraun und verbreitet um sich einen rötlichen Hof. Durch Umrühren mit dem Platindraht kann die Säure gleichmäfsig gefärbt werden, und zwar mit o-Kresol blauviolett, mit p-Kresol bräunlichviolett, mit m-Kresol rotviolett, ins schwärz-

liche ziehend. Mit p-Kresol erhält man die schwächste, mit m-Kresol die stärkste Färbung (s. § 21). Phenol giebt Gelbbraun, schnell in blasses Gelb übergehend. Gemenge von Phenol mit wenig Kresol eignen sich zu diesem Versuch besser als reines Kresol; von m-Kresol läfst sich ein halbes Prozent ohne Schwierigkeit nachweisen. Der Versuch kann in der Weise abgeändert werden, dafs zunächst ein Tröpfchen der zu untersuchenden Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und sodann ein Tröpfchen Salpetersäure zugefügt wird, um welches sich alsbald eine rote oder violette Wolke bildet.


Fig. 16. Nitroso-m-Kresol. 60:1.

14. Thymol ($C_6H_3 \cdot OH \cdot C_3H_7 \cdot CH_3$).

a. Thymol krystallisiert sehr schön, in scharf begrenzten Rauten mit einem spitzen Winkel von 81°, seltener in Prismen, die teils rechtwinklige, teils schiefwinklige Endflächen zeigen. Die Krystalle erscheinen in der Mutterlauge klar, an der Luft werden sie bräunlichtrübe. Sie zeigen starke Doppelbrechung, positiv in der Richtung der Diagonale des spitzen Winkels. Die Auslöschungsrichtung macht mit dieser Diagonale einen Winkel von 10°, mit der Längsachse der rechtwinkligen Prismen 30°, mit der Längsachse schiefwinkliger Prismen 40°. — Thymol krystallisiert träge, es kann lange in einem Zustand von Überschmelzung bleiben, und kleine Beimengungen flüssiger Substanzen, wie Phenol, Kresol, Benzen, können die Krystallbildung ganz verhindern. Manchmal gelingt es, Tröpfchen von Thymol durch Reiben mit einem Platindraht zum Krystallisieren zu bringen; sind dieselben sehr klein, wie man sie durch Ansäuern alkalischer Lösungen von Thymol erhält, so wird man mit diesem Kunstgriff schwerlich zum Ziel kommen. Zusatz von Alkohol oder Äther nützt noch weniger, es bleibt in diesem Fall nichts übrig, als den Tropfen, mit einem Uhrgläschen bedeckt, sich selbst zu überlassen.


Fig. 17. Thymol. 60:1.

b. Behandlung mit Brom kann benutzt werden, um Thymol aus verdünnten Lösungen abzuscheiden. Es kann aus dem Tribromthymol durch Zusammenbringen mit Natriumamalgam und Wasser wieder-

hergestellt werden. Für die Erkennung des Thymols hat das Tribromthymol wenig Wert, da es Tröpfchen bildet, die weder durch Nitrosieren, noch durch Zusammenbringen mit Basen charakteristische Verbindungen liefern.

c. p-Diazobenzensulfonsäure färbt alkalische Lösungen von Thymol gelbbraun und bewirkt auch in ziemlich verdünnten Lösungen Trübung. Auf Zusatz von Natriumchlorid erfolgt fast vollständige Entfärbung und es setzt sich ein flockiger bräunlicher Niederschlag ab.

d. Mit p-Nitrosodimethylanilinnitrat und Natriumacetat giebt Thymol feine Nadeln (30 μ).

e. Nitrosierung mit Kaliumnitrit und Essigsäure bringt in Lösungen von Thymol feinkörnige Trübung hervor. Der feine Staub wandelt sich langsam zu winzigen Nadeln um, schneller erfolgt diese Umwandlung nach Zusatz von Essigsäure. Die Nadeln erreichen alsdann eine Länge von 70 μ.

15. Die Dioxybenzene ($C_6H_4 \cdot (OH)_2$).

Durch Kochen mit Wasser werden von den Dioxybenzenen nur geringe Mengen verflüchtigt, am meisten von Resorcinol. Wasser löst sie in beträchtlicher Menge, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein krystallinischer Rückstand. Am leichtesten lösen sich Catechol und Resorcinol, weniger leicht Hydrochinon. Läfst man die Lösungen einige Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie braun und trübe, zumal in Siedhitze, doch dauert es geraume Zeit, bis einige Centigramme gänzlich verändert sind.

a. Catechol liefert bei dem Verdunsten seiner Lösung in Wasser perlmutterglänzende Rauten, die nach Art von Dachziegeln übereinander gelagert sind. Hydrochinon und Resorcinol geben lange Stäbchen. Auslöschungswinkel: für Hydrochinon 0°, für Resorcinol 20°, bei positiver Doppelbrechung.

b. Bromierung führt in Lösungen von Catechol und Resorcinol zu braunen Tropfen und spärlichen Krystallnadeln; aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Hydrochinon scheiden sich lange metallglänzende Spiefse von Chinhydron ab.



Fig. 18. Natriumsalz der Azobenzen-Catecholsulfonsäure. 130:1.

c. Mit p-Diazobenzensulfonsäure färbt eine alkalische Lösung von Catechol sich dunkelgelb. Nach Zusatz von Natriumchlorid scheiden sich allmählich quadratische Täfelchen (20—40 μ) ab. Essigsäure fällt un-

durchsichtige Körnchen, die sich an geriebenen Stellen des Objektträgers festsetzen. In Lösungen von Hydrochinon erfolgt auf Zusatz von Diazobenzensulfonsäure Gasentwickelung, ohne Färbung und Trübung. Essigsäure ändert hieran nichts. Verdünnte Lösungen von Resorcinol werden hochgelb gefärbt, konzentriertere orangerot. Nach Zusatz von Natriumchlorid erfolgt ein flockiger bräunlicher Niederschlag, aus heifsen Lösungen scheiden sich orangefarbene Krystalldrusen (50 μ) ab. Essigsäure bewirkt starke krystallinische Fällung, der Niederschlag kann durch Erwärmen zu gelben Nadeln (80 μ) umkrystallisiert werden, die gerade Auslöschung und schwachen Dichroismus von gelb zu gelbbraun zeigen.



Fig. 19. Natriumsalz der Azobenzen-Resorcinolsulfonsäure. 130 : 1.

d. p-Nitrosodimethylanilin bringt gelbe oder orangefarbige Krystalle hervor, am hellsten gefärbt mit Catechol, am dunkelsten mit Resorcinol. Aus Lösungen von Catechol erhält man mit p-Nitrosodimethylanilinnitrat und Natriumacetat blassbräunlichgelbe Stäbchen von 100—150 μ neben X-förmigen und gekrümmten zangenförmigen Zwillingen. Hydrochinon giebt reich verzweigte

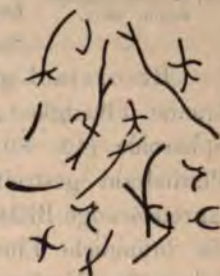


Fig. 20. Catecholat von p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.



Fig. 21. Hydrochinon und p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.



Fig. 22. Resorcinol und p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.

gelbe Rosetten (200—600 μ), an denen die freien Enden der Zweige oft blattähnlich verbreitert sind. Aus Lösungen von Resorcinol krystalli-

sieren klare orangefarbige schiefwinklige Prismen, einzeln und zu Fächern und Sternen verwachsen (200—600 μ). Sie zeigen schwachen Dichroismus von gelb zu dunkelorange. Durch Abdampfen mit einem Übermaſs von Essigsäure erhält man dunkelblaues kupferglänzendes Indophenol.

e. Mit Kaliumnitrit und Essigsäure giebt Catechol eine schwache bräunliche Trübung. Ein Tröpfchen Ferrichlorid bringt einen grünen Fleck mit braunem Saum hervor (auch ohne vorhergegangene Nitrosierung), wird hierauf Ammoniak zugefügt, so entsteht ein brauner Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich blutrot. Versetzt man eine Lösung von Catechol mit Kaliumnitrit und p-Nitrosodimethylanilinnitrat, so entsteht bei dem Ansäuern mit Essigsäure eine starke tintenähnliche Trübung, dunkelblau oder schwärzlichgrün, je nach dem Verhältnis der Reagentien, und in dieser kommen nach einigen Minuten schwarze Kreuze und Sternchen (30—40 μ) zum Vorschein.

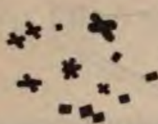


Fig. 23. Nitrosocatechol und p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.

Resorcinol giebt mit Kaliumnitrit und Essigsäure eine rötlichbraune Flüssigkeit, aus welcher sich undurchsichtige Körner und Sphäroide (40—80 μ) absetzen, zumal da, wo das Glas mit dem Platindraht gestreift wurde. Ab und zu erscheinen auch grünliche lanzettförmige Blättchen (60 μ), schwach dichroitisch. Bringt man in die bräunliche Flüssigkeit ein wenig Ferrichlorid, so entsteht auch bei starker Verdünnung ein flockiger dunkelgrüner Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, mit dunkelgrüner Farbe löslich in Ammoniak, aus dieser Lösung bei dem Verdunsten des Ammoniaks sich in grünen Flocken und als amorpher grüner Saum abscheidend. In dieser Form ist die Reaktion sehr empfindlich und charakteristisch. p-Nitrosodimethylanilin ist ohne Einfluſs.

Hydrochinon zeigt ein durchaus abweichendes Verhalten. Es wird durch Kaliumnitrit und Essigsäure nicht nitrosiert, sondern zu Chinhydron ($C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$) oxydiert. Die Lösung färbt sich unter Gasentwickelung gelbbraun und es scheiden sich nach kurzer Zeit ($^1/_2$—$1^1/_2$ Minuten) dunkelrotbraune bis schwarze, in auffallendem Licht grünlich metallglänzende Prismen (400—3000 μ) ab. Einige derselben erscheinen rechtwinklig, andere zeigen schiefe Endflächen (61°). Sie polarisieren stark, mit gerader Auslöschung



Fig. 24. Chinhydron. 60 : 1.

und haben aufserordentlich starken zwiefachen Dichroismus. In durchgehendem Licht sind sie schwarz für Schwingungen parallel zur Längsachse, schokoladebraun für Schwingungen senkrecht zur Längsachse; in reflektiertem Licht schwarz für Schwingungen senkrecht zur Achse, metallisch grün für Schwingungen parallel zur Achse. — In verdünnten Lösungen bleibt die Krystallbildung leicht aus, es entstehen flockige braune Niederschläge von Oxydationsprodukten des Chinons. Man thut deshalb gut, bis zur Krystallisation des Hydrochinons zu konzentrieren, bevor man Kaliumnitrit zufügt. An Stelle desselben kann Ferrichlorid, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat angewendet werden, doch haben diese Reagentien den Übelstand, die ohnedies schon störende Färbung der Flüssigkeit noch zu vermehren.

f. Von besonderen Reaktionen für einzelne Dioxybenzene sind zu erwähnen:

Für Hydrochinon die schöne Reaktion mit α-Naphtochinon, womit es in essigsaurer oder alkoholischer Lösung grosse Dendriten und rhombische Tafeln giebt, welche prächtigen Dichroismus von blassgelblichgrau zu blutrot zeigen. Einzelnheiten s. unter Chinone, 29, c.

Für Resorcinol die Bildung von Fluoresceïn durch Erwärmen mit o-Phtalsäure. Zweckmäfsigerweise löst man ein wenig der auf Resorcinol zu untersuchenden Probe in einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure, setzt einige Körnchen Phtalsäure zu und erwärmt etwa eine Minute lang auf 200°. Um das Verdampfen von Resorcinol zu beschränken, kann man ein Deckgläschen oder ein Stückchen eines zersprungenen Objektträgers auflegen. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, nach dem Absitzen wird der gröfste Teil der verdünnten Säure mit einem Capillarröhrchen weggenommen und ein Körnchen Natriumhydroxyd auf den feuchten Rückstand gebracht. Die prächtige gelbgrüne Fluorescenz verbreitet sich langsam um das Alkali, sie ist unter schwacher Vergröfserung bei Abblendung des Unterlichts vortrefflich wahrzunehmen. Von anderen Phenolen geben nur Hydrochinon und β-Naphtol Phtaleïne, deren alkalische Lösungen fluorescieren. Die Fluorescenz des Hydrochinonphtaleïns ist blau, die des β-Naphtolphtaleïns blaugrün, ungleich schwächer als die gelbgrüne Fluorescenz des Resorcinolphtaleïns. Aufserdem ist β-Naphtol leicht abzuscheiden und an seiner Krystallform zu erkennen.[1])

[1]) Arbutin ($C_{12}H_{16}O_7$), ein Glykosid des Hydrochinons, krystallisiert in farblosen schiefwinkligen Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem, leicht

16. Die Trioxybenzene, Pyrogallol und Phloroglucol ($C_6H_3 \cdot (OH)_3$).

Pyrogallol löst sich sehr leicht in Wasser, Phloroglucol steht an Löslichkeit dem Resorcinol gleich. Die Lösungen bräunen und trüben sich an der Luft, besonders schnell bei Siedhitze. Mit den Wasserdämpfen wird nur wenig von den Phenolen verflüchtigt.

a. Aus einer Lösung in Wasser krystallisiert Pyrogallol in dünnen gezackten Blättern. Auslöschungswinkel 40°, Doppelbrechung negativ. Sublimate von Pyrogallol zeigen meistens verästelte Stäbchen, die durch Anhauchen und langsames Verdunsten des Wasserbeschlages in schöne fiederige Rosetten umgewandelt werden. Unter diesen Umständen sind die Krystalle oft so dünn und blass, dafs sie nur mit seitlicher Stellung des Spiegels oder zwischen gekreuzten Nicols zur Wahrnehmung kommen. Phloroglucol krystallisiert leichter als Pyrogallol, in Gestalt langer dünner Stäbe, mit gerader Auslöschung der recht starken positiven Polarisation. Es sublimiert leicht, zu Fächern und Bündeln dünner Stäbchen, die durch Anhauchen wenig verändert werden. Feuchtes Pyrogallol wird durch Ammoniakdampf sogleich braun gefärbt, Phloroglucol ändert seine Farbe sehr langsam.

b. Bromierung liefert für keine der beiden Substanzen brauchbare Kennzeichen, ebensowenig die Anwendung von Kaliumnitrit und Essigsäure.

c. p-Diazobenzensulfonsäure giebt mit Pyrogallol keine brauchbare Reaktion. Die Flüssigkeit färbt sich braun und giebt mit Natriumchlorid und Essigsäure eine nichtssagende Trübung. Alkalische Lösungen von Phloroglucol werden durch Diazobenzensulfonsäure in recht charakteristischer Weise gefärbt. Die Farbe liegt zwischen bräunlichgelb und rot. Durch Zusatz von Essigsäure und Natriumchlorid entsteht ein orangefarbener Niederschlag von Körnchen

---

in heifsem Wasser lösen. Aus dieser Lösung erhält man am Rande des Tropfens sehr schöne Krystalle (400—700 μ), lebhaft polarisierend, mit gerader Auslöschung. Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure giebt eine schmutzigviolette Masse. Durch Abdampfen mit Salzsäure erhält man einen gelblichen amorphen Rückstand, welcher sich bei weiterem Erhitzen bräunt und ein Sublimat liefert, in welchem das Mikroskop die Formen von Hydrochinon, Prüfung mit Benzochinon und mit α-Naphtochinon Resorcinol (?) und Hydrochinon erkennen läfst. Auch mit Kaliumnitrit und Essigsäure ist gute Reaktion zu erhalten.

und Stäbchen. Aus heifsen Lösungen erhält man Garben dünner Stäbchen (60—70 μ), die lebhaft orangerot gefärbt sind.

d. p-Nitrosodimethylanilinnitrat bewirkt in neutralen oder schwach sauren Lösungen von Pyrogallol, die mit Natriumacetat versetzt sind, die Entstehung von fächerförmigen und sternförmigen Krystallgebilden (300—500 μ), welche auf den ersten Blick an Resorcinol denken lassen. Sie unterscheiden sich durch ihre bräunliche Farbe und durch die gezackten Umrisse der einzelnen Blättchen. — Phloroglucol giebt Rosetten (200—400 μ), die sich von ähnlichen Krystallgebilden des Hydrochinons durch wolliges Gefüge der Zweige und durch dunklere schwärzliche Farbe unterscheiden. Bei gleichzeitiger Anwendung von p-Nitrosodimethylanilin und Kaliumnitrit erhält man in Lösungen von Pyrogallol massenhafte Ausscheidung sehr kleiner brauner Stäbchen (20 μ), in Lösungen von Phloroglucol schwarze Sterne mit scharf zugespitzten Strahlen (100 μ).

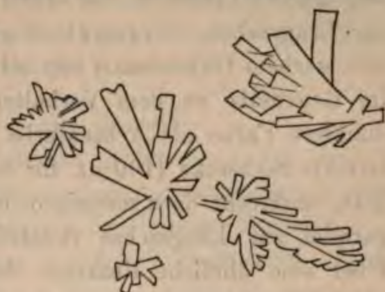


Fig. 25. Pyrogallol und p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.



Fig. 26. Phloroglucol und p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.

e. Zur Unterscheidung von Catechol, Phloroglucol und Pyrogallol können noch die folgenden Reaktionen herangezogen werden, welche hauptsächlich bei der Untersuchung von Gerbstoffen in Anwendung kommen:

1. Ein Körnchen Ätzkalk bringt in einer Lösung von Pyrogallol eine Purpurfärbung hervor (später starke Bräunung), in Lösungen von Catechol und Phloroglucol nur unbedeutende Trübung.

2. Ferrosalze färben Lösungen von Pyrogallol nach kurzer Zeit rein blau. Lösungen von Catechol werden nicht gefärbt, Phloroglucol wird schwach gerötet.

3. Ferrichlorid bringt in einer Lösung von Catechol eine grasgrüne Färbung hervor, die nach Zusatz eines Körnchens Ätzkalk in Blau und Rotviolett übergeht. Mit Pyrogallol erhält man ein schmutziges Rot, welches durch Kalk in Blau übergeführt wird. Phloroglucol wird durch Ferrichlorid intensiv violett gefärbt.

4. Mit Benzochinon und Essigsäure erhält man gemischte Chinhydrone, welche starken charakteristischen Dichroismus zeigen. Catechol giebt lange Prismen (400—1000 μ) mit teils schiefwinkligen, teils rechtwinkligen Enden, erstere dichroitisch von gelb zu braun, letztere von braun zu schwarz, die lichtere Färbung für Schwingungen parallel zur Längsachse. Pyrogallol giebt kleinere braune Stäbchen (60 μ), mit starkem Dichroismus von schwarz zu gelb, und zwar derart, daſs im Gegensatz zu dem Verhalten der Catecholverbindung, hier die dunklere Farbe als Achsenfarbe auftritt. Phloroglucol liefert gestreckte Sechsecke (100 μ), für Schwingungen parallel zur Längsachse gelb, senkrecht dazu mennigrot bis schwarz, und X-förmige Dendriten, parallel zur Längsachse violettlichrot, senkrecht dazu fast farblos. Über eine ähnliche Reaktion des Resorcinols vergl. den Abschnitt über Chinone, 30, e.

5. Phloroglucol ist in vielen Fällen an der Färbung zu erkennen, welche es auf Tannenholz hervorbringt. Man kann für diesen Versuch Abschnitte von dünnen Hobelspänen oder von Zeitungspapier benutzen, welches durch Anilin oder Naphtylamin und verdünnte Schwefelsäure stark gelb gefärbt wird. Um von einem Sublimat die Färbung zu erhalten, legt man ein angefeuchtetes Blättchen darauf, auf dieses eine zweite Glasplatte, die man erwärmt, bis das Sublimat verschwunden ist. Von gepulverten Proben bringt man einige Körnchen der festen Substanz, von Lösungen ein möglichst konzentriertes Tröpfchen auf das angefeuchtete Holz und verfährt übrigens in derselben Weise. Man läſst das Blättchen nahezu trocken werden, setzt ein Tröpfchen Salzsäure auf die Probe und erwärmt zum zweitenmal in derselben Weise bis zum Trocknen. Die Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich träge ist, kommt bei höherer Temperatur binnen weniger als einer Minute zum Vorschein. Sie ist empfindlich und charakteristisch. Pyrogallol giebt einen schwachen und unbestimmten graulichen Farbenton. Catechol bewirkt eine schwache bräunliche oder rötliche Färbung, welche kaum mit der in Stärke und Farbenton durchaus abweichenden Reaktion von Phloroglucol zu verwechseln ist. Einige vergleichende Versuche mit zuverlässigem Material in verschiedener Konzentration werden auch einem ungeübten Beobachter den nötigen Anhalt geben. Phloroglucol färbt bei weitem stärker als Catechol, blauviolett, in konzentrierter Lösung dunkelblau. Mit Catechol gemengt, giebt es rotviolette Farbentöne. Die Stärke der

Färbung und der Farbenton ändern sich während des Trocknens. Man lasse deshalb die Probeblättchen vollkommen austrocknen, und hüte sich auch vor einem grofsen Übermafs von konzentrierter Salzsäure, welche bei dem Trocknen, zumal wenn eine höhere Temperatur angewendet wird, dem Holze eine rötlichgraue Farbe geben kann. In zweifelhaften Fällen mache man einen vergleichenden Versuch mit angefeuchtetem Holz und reiner Salzsäure.[1])

17. Die Naphtole ($C_{10}H_7 \cdot OH$).

Die Naphtole sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und in Wasser fast unlöslich. Bei erhöhter Temperatur schmelzen sie und geben Lösungen, welche bei dem Erkalten Kryställchen absetzen. Von α-Naphtol verflüchtigt sich ein wenig mit dem Wasserdampf. Durch Alkalien werden die Naphtole leicht in Lösung gebracht, aus diesen Lösungen werden sie durch Kohlensäure und auch durch Ammoniumkarbonat fast vollständig abgeschieden.

a. Essigsäure fällt aus einer alkalischen Lösung von α-Naphtol gekrümmte Ranken und Rosetten. Dazwischen erscheinen vereinzelt unvollkommen entwickelte Spiefse und Nadeln (300 bis 500 μ), mit schwacher negativer Doppelbrechung und einem Auslöschungswinkel von 10°. Bei gleicher Behandlung liefert β-Naphtol blasse Kreuze und sechsseitige Täfelchen (120—150 μ), keine Spiefse und Ranken. Die Polarisationserscheinungen sind dieselben wie bei α-Naphtol. Ammoniumkarbonat fällt die Naphtole langsamer als Säuren dies thun und ein Teil setzt sich in Tropfen-



Fig 27. Naphtol, aus alkal. Lös. gefällt. a α-Naphtol, bei b β-Naphtol. 60:1.

[1]) Phloridzin ($C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$) ein Glykosid des Phloretinsäure-Phloroglucolesters, krystallisiert in langen seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem Wasser löslich sind. Die Lösung läfst bei dem Verdampfen einen amorphen Rückstand. Ferrichlorid färbt die Lösung violett. Bei dem Erwärmen mit Salzsäure erfolgt starke Trübung durch Kügelchen von Phloretin. Sublimation des Rückstandes giebt kein gutes Resultat, dagegen erhält man sehr gute Reaktion auf Phloroglucol bei dem Eintrocknen der sauren Flüssigkeit auf Tannenholz (16, e, 5).

form am Rande fest, so daſs für sehr kleine Proben die Anwendung von Essigsäure angezeigt ist. Andererseits erhält man mittelst Ammoniumkarbonat besser ausgebildete und durch gröſsere Zwischenräume getrennte Krystalle, von α-Naphtol Spieſse von 3—4 mm, von β-Naphtol gut begrenzte Blättchen von 1—1,5 mm Länge.

b. p-Diazobenzensulfonsäure giebt mit alkalischen Lösungen der Naphtole empfindliche und charakteristische Reaktionen. Lösungen von α-Naphtol werden dunkel blutrot gefärbt, Natriumchlorid bewirkt Entfärbung unter Abscheidung schmutzigroter Flocken. Essigsäure hellt die Farbe zu fahlem Orange auf, Natriumchlorid fällt alsdann gelbe Nadeln und Sternchen (40 μ). Alkalische Lösungen von β-Naphtol werden durch Diazobenzensulfonsäure feuerrot gefärbt. Essigsäure macht die Farbe ein wenig lichter. Natriumchlorid bewirkt die Ausscheidung orangeroter Nadeln und Sterne (100 μ), die in angesäuerten Probetropfen trübe und etwas kleiner (70 μ) ausfallen.



Fig. 28. Azobenzen-α-Naphtolsulfonsäure. 130:1.



Fig. 29. Natriumsalz der Azobenzen-β-Naphtolsulfonsäure. 60:1.

c. Mit einem groſsen Übermaſs von Natriumhydroxyd scheiden sich aus einer Lösung von p-Nitrosodimethylanilinnitrat schwefelgelbe glitzernde Blättchen ab. Auf Zusatz von α-Naphtol lösen sie sich zu einer braungelben Flüssigkeit. Dieselbe Färbung erfolgt mit β-Naphtol, es scheiden sich aber alsbald prismatische Krystalle ab, für Schwingungen parallel zur Längsachse grau, senkrecht zu derselben bräunlichorange. Der Dichroismus ist an dünnen Krystallen recht stark, an den dicksten ist er kaum wahrzunehmen. Übersättigung mit Essigsäure bewirkt in der Lösung von α-Naphtol einen dichten bräunlichen Niederschlag, in welchem charakteristische Krystallgebilde entstehen, krause Büschel von gebogenen und gewundenen Blättchen (200 μ), in verdünnten Lösungen auch einzelne keil-



Fig. 30. α-Naphtol und p-Nitrosodimethylanilin. 60:1.

förmige und H-förmige Täfelchen. Sie sind von auffallender glasähnlicher Klarheit, dabei schwefelgelb, lebhaft polarisierend. Langsamer und ohne vorhergehende Trübung entstehen diese Krystalle, wenn fein zerteiltes α-Naphtol in eine mit wenig Essigsäure angesäuerte Lösung von p-Nitrosodimethylanilinnitrat und Natriumacetat gebracht wird. Erwärmt man sie mit einem Übermaſs von Essigsäure bis zum Eintrocknen, so entsteht dunkelblaues kupferglänzendes Indophenol. Die mit β-Naphtol in alkalischer Flüssigkeit entstandenen dichroitischen Krystalle lösen sich in verdünnter Essigsäure; bei dem Eindampfen färbt die Flüssigkeit sich dunkelgrün, scheidet aber kein Indophenol ab. Aus schwach angesäuerter Lösung krystallisieren gelbbraune Nadeln (100—150 μ).



Fig. 31. β-Naphtol und p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.

d. Nitrosierung von α-Naphtol führt zu einem pulverigen gelbbraunen Niederschlag, in welchem allmählich kleine Sterne entstehen. Schneller gelangt man zum Ziel durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, von welcher der Niederschlag gelöst wird. Bei dem Erkalten krystallisieren zierliche gelbbraune Rosetten, mit gekrümmten Speichen (200 μ). Von β-Naphtol erhält man einen gelbbraunen Niederschlag, welcher weit schwieriger zum Krystallisieren zu bringen ist, am besten durch Erwärmen mit einer Mischung von Essigsäure und Alkohol. Man erhält Stäbchen und Körner von 15—40 μ.



Fig. 32. Nitroso-α-Naphtol. 60 : 1.

e. Werden die Naphtole vor der Behandlung mit Kaliumnitrit sulfoniert, so erhält man Nitrosonaphtolsulfonsäuren, welche mit Eisen- und Kobaltsalzen auffallende Reaktionen geben. Das Sulfonieren durch gelindes Erwärmen mit dem fünffachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure geht leicht von statten. Die bräunlichgelben Lösungen werden durch Wasser getrübt, die Lösung von α-Naphtol wird milchig, die von β-Naphtol flockig. Kaliumnitrit färbt die verdünnten Lösungen bräunlich; die Färbung ist bei α-Naphtolsulfonsäure bleibend, bei β-Naphtolsulfonsäure geht sie schnell in Purpurrot über. Die nitrosierte Lösung von α-Naphtol wird durch ein Übermaſs von Natriumkarbonat dunkelgelb, die purpurrote Lösung von β-Naphtol wird gras-

grün gefärbt. Nach Zusatz von Ferrichlorid färbt Natriumkarbonat nitrosierte Lösungen von α-Naphtol schwärzlichviolett, mit einem Übermaſs von Alkali erfolgt Aufhellung zu gelbbraun. Wird nun Essigsäure zugefügt, so tritt ein trübes Grün auf, das bei vorsichtigem Neutralisieren in schwärzliches Violett zurückgeht. Wird Kobaltnitrat an Stelle von Ferrichlorid angewendet, so färbt die Flüssigkeit sich bei dem Neutralisieren dunkelblutrot, ohne daſs ein Niederschlag erfolgt. Ferrichlorid und Kobaltnitrat geben in Lösungen von Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure keine bemerkenswerten Erscheinungen, dagegen bringen Ferrosalze in denselben einen dunkelgrünen Niederschlag von Naphtolgrün hervor.

f. Mit einem kleinen Übermaſs von Benzochinon in Benzen gelöst, giebt α-Naphtol bei dem Verdunsten des Lösungsmittels lange, gut ausgebildete Prismen (bis 1,5 mm) mit schiefer Endfläche (77°), für Schwingungen parallel zur Längsachse lebhaft bräunlichrot, für Schwingungen senkrecht zu derselben lichtgrünlichbraun. Dazwischen kommen einzelne Rauten (77°) vor, deren mennigrote Farbe durch Drehung über dem Objekttischnicol kaum merklich verändert wird. Durch Anwendung derselben Reagentien erhält man von β-Naphtol schlecht begrenzte Blättchen, teils rechtwinklig, teils schiefwinklig (etwa 65°), erstere dichroitisch von gelblichrot (parallel zur Längsachse) zu blaſsgelb, letztere von ziegelrot (parallel zur Längsachse) zu violett. Um diese schöne Reaktion auf Sublimate von Naphtol anzuwenden, kann man dicke Sublimate mit einer Lösung von Benzochinon in Benzen betupfen; sehr dünne Sublimate bedeckt man mit einem kleinen Uhrglas, in welchem man Chinon in einem Tröpfchen Benzen gelöst hat. Das Uhrglas wird mit einem darüber hingeführten Zündhölzchen flüchtig erwärmt und entfernt, sobald die Sublimate zerflieſsen.

Trennung der Phenole.

18. Behandlung mit Wasser.

Aus einer Mischung sämtlicher beschriebenen Phenole pflegen sich nach Zusatz von Wasser trübe Öltropfen abzuscheiden. Nach einigen Minuten entstehen in denselben und in ihrer Umgebung Krystalle von Naphtolen, deren Ausbildung durch Zusatz von einem Tropfen Benzen befördert werden kann. Ist das Wachstum derselben beendet, so zieht man die Lösung zur Seite und wäscht mit einigen

Tröpfchen Wasser aus. Erfolgt keine Krystallbildung, so kann das Ausbleiben derselben durch die Anwesenheit einer reichlichen Menge von Phenol und Kresol verursacht sein, kenntlich an öligen Tropfen, die sich an der Oberfläche der wässerigen Lösung ansammeln. Man geht alsdann zu 19 über und sucht Krystalle von Naphtol aus dem Rückstand der dort beschriebenen Destillation zu erhalten.

Die ausgewaschenen Kryställchen von Naphtol werden je nach Umständen sämtlich oder zum gröfseren Teil mittelst möglichst wenig Natriumhydroxyd in Lösung gebracht. Ein Teil der Lösung wird nach 17, a mit Essigsäure oder mit Ammoniumkarbonat geprüft. Der hierbei erhaltene krystallinische Niederschlag kann sulfoniert und für die unter 17, e beschriebenen Reaktionen verwendet werden.

Ein anderer Teil der alkalischen Lösung wird mit p-Nitrosodimethylanilinnitrat versetzt und ein Tröpfchen Essigsäure zugefügt (17, c). In der Umgebung desselben erscheinen dann lichtgelbe gedrehte Rosetten, wenn α-Naphtol zugegen ist, und unter dem Abdampfen zur Trocknis scheidet sich Indophenol ab. Ist nur wenig Material vorhanden, so verzichte man auf diese Versuche zu gunsten der empfindlicheren und für beide Naphtole charakteristischen Reaktion mit Diazobenzensulfonsäure (17, b). Hierbei giebt α-Naphtol sich sogleich durch dunkelrote Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Die orangeroten Nadeln des Natriumsalzes, welche das β-Naphtol kennzeichnen, erhält man am schnellsten und sichersten durch Aussalzen aus heifsen, nicht allzu konzentrierten Lösungen. Mit einem pulverigen Niederschlag, wie man ihn aus kalter Lösung durch reichlichen Zusatz von Natriumchlorid erhält, ist nichts zu machen, es sei denn, dafs man ihn, nach Beseitigung des gröfsten Teils der Salzlösung, in heifsem Wasser lösen und umkrystallisieren will. — Hat man einen Teil der ausgewaschenen Kryställchen von Naphtol absondern können, so verwende man denselben für die bequeme und charakteristische Reaktion mit Benzochinon (17, f). Tritt die Rotfärbung nur stellenweise auf, so setze man abermals Chinon und Benzen zu; ein kleines Übermafs von Chinon schadet nicht. Sind die Krystalle sehr dick, schwärzlichrot, so kann die violette Farbe, welche für β-Naphtol charakteristisch ist, verdeckt werden. Sie wird dann durch Umkrystallisieren aus einem gröfseren Tropfen Benzen zum Vorschein gebracht, unter Zusatz von ein wenig Alkohol, welcher den verdunstenden Probetropfen auseinander treibt. Bei dem Aufsuchen von

α-Naphtol achte man vor allem auf die roten Rauten, welche in kleinerer Zahl die dichroitischen Prismen begleiten. Die Reaktion verschwindet nach einiger Zeit durch Abdunsten des Chinons. Will man Präparate bis zum nächsten Tage bewahren, so bedecke man sie mit Uhrgläschen, an denen ein wenig Chinon haftet. Andererseits kann man leicht den gröfsten Teil des Chinons durch Erwärmen mit Wasser verflüchtigen und hiernach das zurückbleibende Naphtol für andere Reaktionen (17, c, d) verwenden.

19. Destillation mit Wasser.

Der gesamte Wasserauszug (18) wird mit einem Tröpfchen Essigsäure versetzt in eine kleine Retorte gebracht und nötigenfalls mit einem Tropfen Wasser nachgespült. Man destilliere langsam bis nahe zur Trocknis, bringe das Destillat in einem Capillarrohr unter und destilliere nach Zusatz eines Tropfens Wasser zum Rückstand nochmals. Das Destillat kann enthalten: Phenol, die Kresole, Thymol und ein wenig α-Naphtol. Thymol, welches nur ausnahmsweise vorkommen wird, kann durch Nitrosieren (14, e) und mit Hilfe von Diazobenzensulfonsäure gefunden werden, welche einen flockigen bräunlichen Niederschlag hervorbringt (14, c). Gleichzeitig wird die Gegenwart von p-Kresol durch Rotfärbung der alkalischen Lösung angezeigt (13, b). Um Krystalle zu erhalten, hat man sich vor Übermafs des Reagens zu hüten. Als Fällungsmittel dient Ammoniumkarbonat und Natriumchlorid. Ersteres verändert die rote Farbe in fahles Gelb und bewirkt, wenn viel p-Kresol zugegen ist, Ausscheidung von feinen gelben Nadeln. Scheiden sich ölige Tropfen ab, so fehlt es an Diazobenzensulfonsäure. Aus Lösungen, in welchen m-Kresol vorherrscht, erhält man spitze Rauten (100—200 μ). Verdünnte Lösungen erfordern vorsichtigen Zusatz von Natriumchlorid. Phenol und o-Kresol sind nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Mittelst p-Nitrosodimethylanilin können p-Kresol, m-Kresol, Phenol und o-Kresol nachgewiesen werden, wenn sie in irgend erheblicher Menge zugegen sind (12, c, 13, c). Phenol und o-Kresol in Gegenwart von p-Kresol. Für o-Kresol neben Phenol und m-Kresol, sowie für Phenol neben m-Kresol versagt das Reagens seinen Dienst. Stark verdünnte Lösungen der Phenole erfordern langes Warten und geben nicht immer charakteristische Krystalle. Man bringe sie auf einen höheren Gehalt, durch konzentrierendes Abdampfen nach Zusatz von

Alkali oder durch Fällen mit Brom und Reduktion mit Natriumamalgam (12, a, 13, a). Man bringe Tröpfchen einer alkalischen Lösung, die 0,5—1 $^0/_0$ der gemengten Phenole enthält, in eine nahezu gesättigte, mit Ammoniumacetat und Ammoniumkarbonat versetzte Lösung von p-Nitrosodimethylanilinnitrat, bis sich bleibende Trübung zeigt. Ist zu viel von den Phenolen zugesetzt, so bleibt die Krystallbildung aus und es scheiden sich gelbe Tropfen ab. Wenn p-Kresol zugegen ist, erfolgt fast immer eine lange anhaltende bräunlich durchscheinende Trübung, zumal am Rande des Probetropfens, welche durch Zusatz von Ammoniumkarbonat und p-Nitrosodimethylanilinnitrat nicht beseitigt wird.

Orthokresol und p-Kresol stören einander nicht. In Lösungen, die o-Kresol und Phenol enthalten, herrschen die gekrausten Formen des ersteren vor, die geraden Stäbchen der Phenolverbindung sind auf den Rand der Probetropfen beschränkt. Neben m-Kresol bleibt o-Kresol ganz versteckt. — Phenol wird ebenfalls durch m-Kresol verdeckt; mit p-Kresol bildet es eine Doppelverbindung, welche in scharf ausgebildeten rechtwinkligen Täfelchen (100—200 μ) krystallisiert. Sie sind licht braun, haben einen kleinen Auslöschungswinkel (5°) und keinen Dichroismus. Durch diese Krystalle sind beide Phenole gut gekennzeichnet. — Die Verbindungen von p-Kresol und m-Kresol sind isomorph; aus gemischten Lösungen erhält man grofse prismatische Krystalle und x-förmige Krystallskelette, an denen meistens das Gelbbraun, welches der Verbindung des p-Kresol eigen ist, gegen die grünliche Färbung zurücktritt, welche das m-Kresol hervorbringt.

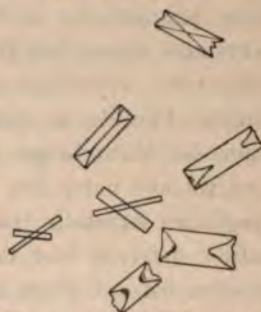


Fig. 33. Phenol und p-Kresol mit p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.

Um kleine Mengen von Phenol neben

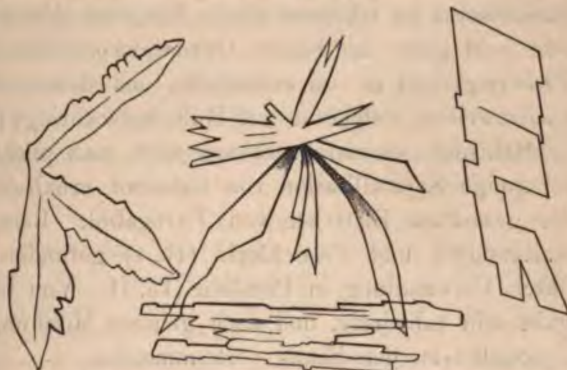


Fig. 34. Phenol und m-Kresol mit p-Nitrosodimethylanilin. 60 : 1.

o-Kresol und m-Kresol zu erkennen, kann man zu Nitrierung durch Erwärmen mit Salpetersäure greifen. Man fährt damit fort, bis der Abdampfungsrückstand sich vollständig in Wasser löst, verwandelt denselben in neutrales Ammoniumsalz und prüft mit Thallonitrat auf Pikrinsäure (§ 21, Fig. 36).

20. Aufsuchung der Di- und Trioxybenzene.

a. Der Rückstand von der Destillation (19) wird in wenig Wasser gelöst zur Klärung auf einen Objektträger gebracht. Der Bodensatz kann neben Oxydationsprodukten von Pyrogallol und Phloroglucol kleine Mengen von Naphtolen (18) enthalten. Die geklärte Lösung wird zu einem flachen Tropfen konzentriert und hiernach der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Dabei können lang prismatische und blättrige Krystalle entstehen. Prismatische Krystalle weisen auf Hydrochinon, Phloroglucol und Resorcinol. Am leichtesten krystallisiert Hydrochinon. Sind an einer Stelle des Randes Prismen in genügender Zahl und Gröſse erschienen, so ziehe man die Mutterlauge ein wenig nach der gegenüberliegenden Seite und schiebe unter den Objektträger ein Stückchen Holz, so daſs die fraglichen Krystalle trocken gelegt werden und die weitere Krystallisation getrennt von denselben vor sich geht. Nachdem der Probetropfen bis auf einen kleinen Rest verdunstet ist, bringt man auf die mutmaſslichen Krystalle von Hydrochinon ein Tröpfchen einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit und ein Tröpfchen Essigsäure. Liegt Hydrochinon vor, so entstehen binnen einer Minute Krystalle von Chinhydron (15, e), die leicht an ihrem auſserordentlich starken Dichroismus zu erkennen sind. Längeres Abwarten ist zwecklos, da sehr bald gelbe und braune Oxydationsprodukte von Chinon entstehen. Phloroglucol ist am einfachsten und sichersten durch die Färbung nachzuweisen, welche es auf Holz hervorbringt (16, e, 5). Resorcinol krystallisiert schwierig, ebenso wird man nicht leicht die blättrig-schuppige Krystallisation von Catechol erhalten, und noch seltener die gezackten Blättchen von Pyrogallol. Resorcinol kann mittelst Kaliumnitrit und Ferrichlorid (15, e) gefunden werden, im Notfall durch Umwandlung in Phtaleïn (15, f). Von hier ab wird die Aufgabe sehr schwierig, und doch gehören Mischungen von Catechol und Pyrogallol zu den häufig vorkommenden.

b. Hier leisten die Reaktionen mit Chinonen vorzügliche Dienste.

Wenn dafür gesorgt wird, dafs die Krystallgebilde der Chinonverbindungen möglichst dünn ausfallen, was am sichersten durch gleichzeitige Anwendung von Benzen und Alkohol zu erreichen ist, so erhält man mit Pyrogallol ein schönes Veilchenblau, mit Catechol ein lichtes Braun, mit Phloroglucol Zinnoberrot. Wer einige Übung in der Anfertigung und Behandlung von Sublimaten erworben hat, wird diese Reaktionen wegen der Sauberkeit des mikroskopischen Bildes, der Mannigfaltigkeit und Stärke der Farbenkontraste und der schnellen Ausführung bevorzugen und geneigt sein, dieselben in gröfserem Umfange für die Untersuchung gemengter Phenole zu verwenden. Die nachstehende Übersicht soll hierfür einige Anleitung geben. — Mit Benzochinon erhält man braune Krystalle (bis schwarz) von Catechol, Hydrochinon und Pyrogallol.

Catechol: Achsenfarbe[1]) blafsgelb bis bräunlichgelb, Basisfarbe braun bis schwarz.

Für sehr dünne Gitter: Achsenfarbe verschwindend, Basisfarbe blasses Rotviolett.

Die Krystalle sind langgestreckte Täfelchen, 400—1000 μ.

Hydrochinon: Achsenfarbe schwarz, Basisfarbe rötlichbraun bis gelbbraun.

Für sehr dünne Krystallskelette: Achsenfarbe grau, Basisfarbe verschwindend.

Die Krystalle sind dünne Stäbe oder Nadeln, oft mehrere Millimeter lang.

Pyrogallol: Achsenfarbe schwarz, Basisfarbe braun.

Für sehr dünne Gitter: Achsenfarbe intensiv veilchenblau, Basisfarbe verschwindend.

Die Krystalle sind Stäbchen von 100—150 μ, zu Bündeln und Gittern verwachsen.

Mit Benzochinon erhält man rote Krystalle von Phloroglucol, Resorcinol, von α-Naphtol und β-Naphtol.

Achsenfarbe ziegelrot bis dunkelblutrot, Basisfarbe gelb: Resorcinol, α-Naphtol.

---

[1]) Kürze halber ist diese Bezeichnung gewählt für die Farbe, welche wahrgenommen wird, wenn die Längsachse der Prismen oder die Halbierungslinie des spitzen Winkels gitterförmiger Krystallskelette im Hauptschnitt des Objekttischnicols liegt; unter Basisfarbe ist die Farbe zu verstehen, welche sich zeigt, wenn die Längsachse der Krystalle mit der Schwingungsebene des durchgehenden Lichtes einen rechten Winkel macht.

Achsenfarbe ziegelrot bis blutrot, Basisfarbe violett: β-Naphtol.

Achsenfarbe gelblich, Basisfarbe zinnoberrot bis schwärzlichrot: Phloroglucol.[1])

Mit α-Naphtochinon erhält man rote Krystalle von Hydrochinon und (weniger leicht) von β-Naphtol.

Die Naphtole können mittelst Wasser abgeschieden und an ihrer Krystallform erkannt werden; hier wird die Reaktion mit Chinon meistens nur zu völliger Feststellung des Befundes herangezogen werden. Ließe sich ein Mittel finden, um aus der zweiten Gruppe das Resorcinol, aus der ersten das Hydrochinon zu entfernen, so würde die Aufgabe im wesentlichen gelöst sein. Es blieben alsdann neben den braunen Blättern der Chinonverbindung des Catechols nur die blauen Fächer und Gitter der Verbindung des Pyrogallols übrig und daneben die roten, welche dem Phloroglucol angehören. Ein Mittel, womit ohne große Weitläufigkeiten vollkommene Scheidung zu erreichen ist, dürfte schwerlich zu finden sein; angenäherte Scheidung erreicht man durch Sublimation und Ausziehen der Sublimate mit Benzen, welches von Hydrochinon und Resorcinol wenig auflöst. Lösungen in Wasser, welche viel Pyrogallol und Resorcinol enthalten, pflegen zu firnisähnlichen Massen einzutrocknen, welche von Benzen sehr langsam und unvollständig durchdrungen werden. Phenole sublimieren schneller als hochsiedende Kohlenwasserstoffe; man arbeite deshalb mit kleiner Flamme, kurzem Erhitzen und langen Pausen für die Kondensation. Zuerst verflüchtigen sich Pyrogallol und Hydrochinon, ihre Dämpfe verdichten sich leicht und vollständig zu eisblumenähnlichen Gebilden. Hiernach folgt Catechol, dessen Stäbchen gewöhnlich über einen größeren Raum zerstreut sind. In dem letzten Sublimat herrschen Phloroglucol und Resorcinol vor. Das erstere setzt sich willig in Fächern und in Bündeln parallel gelagerter Stäbchen ab, das letztere in dickeren Stäben, schwierig und mit erheblichem Verlust. Näheres Eingehen auf die Formen würde nicht lohnen, weil die einzelnen Stadien der Sublimation nicht mit genügender Schärfe zu trennen sind. Das Ausziehen mit Benzen wird in der Art ausgeführt, daſs man vier ziemlich groſse Tropfen nacheinander auf dem Sublimat herumlaufen und danach in der nächsten Ecke des Objekt-

[1]) Es kommen auch Krystallgebilde mit umgekehrter Verteilung der Farben vor.

trägers verdunsten läſst. Auf die beiden Rückstände bringt man ein Übermaſs von Chinon[1]), einen Tropfen Alkohol und unmittelbar danach einen doppelt so groſsen Tropfen Benzen. Die Krystallisation geht mit groſser Schnelligkeit vor sich, nur bei der Reaktion mit α-Naphtochinon auf Hydrochinon hat man bisweilen länger zu warten, wenn andere Phenole in beträchtlicher Menge zugegen sind. Man setzt dann nochmals ein Tröpfchen Benzen auf und versucht, der Krystallbildung durch Reiben mit der Spitze des Platindrahts nachzuhelfen. Der Alkohol ist bei diesen Versuchen das eigentliche Lösungsmittel, das Benzen, welches von den dichroitischen Verbindungen wenig löst, wirkt im wesentlichen verzögernd und verdünnend. Die Methode ist gewiſs der Verbesserung fähig; man hat dabei ins Auge zu fassen, daſs durch passende Wahl der Lösungsmittel die Unterschiede der Löslichkeit so weit gesteigert werden müssen, daſs nicht allein Zusammenkrystallisieren der isomorphen Chinonverbindungen[2]) verhindert, sondern dieselben auch in gröſseren Zwischenräumen, auf konzentrischen Ringen verteilt, zum Absatz gebracht werden.

III. Nitroverbindungen.

21. Nitrierung von Phenol und von Kresolen.

Phenol ist leicht zu nitrieren, es wird durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. vollständig in Trinitrophenol umgewandelt, welches mit Wasser eine klare hellgelbe Lösung giebt. Die Kresole erfordern stärkere Säure und länger anhaltendes Erwärmen, vor allem gilt dies von m-Kresol. Dem entsprechend machen sich bei dem Nitrieren der Kresole dunkel gefärbte Zwischenprodukte in viel stärkerem Maſse und während viel längerer Zeit bemerklich, als bei dem Nitrieren von Phenol (13, e). Hat man das Erwärmen mit Salpetersäure solange fortgesetzt, bis der Abdampfungsrückstand von heiſsem Wasser voll-

[1]) Ein kleines Übermaſs schadet in keiner Weise, während Mangel an Reagens leicht Ausbleiben der charakteristischen blauen Farbe der Pyrogallolverbindung zur Folge hat.

[2]) Als Beispiele mögen blauviolette Mischkrystalle der Chinonverbindungen von Pyrogallol nnd Resorcinol, lichtblaue Mischkrystalle der Chinonverbindungen von Hydrochinon und Resorcinol angeführt werden, die man aus alkoholischen Lösungen erhalten kann. Sie werden durch Chloroform zersetzt, welches die Chinonverbindung von Resorcinol auszieht.

ständig gelöst wird, so sind Phenol und m-Kresol in Trinitroverbindungen, die beiden anderen Kresole in Dinitroverbindungen verwandelt. Zu vorläufiger Orientierung werden sie in einem Übermafs von Ammoniak gelöst und die Lösungen freiwilliger Verdunstung überlassen. Trinitrophenol ($C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$) liefert ein Ammoniumsalz von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit. Es bildet meistens schiefwinklige Krystallskelette, die aus dünnen hellgelben Stäben zusammengesetzt sind, oft 1,5 cm lang. Das Ammoniumsalz des Trinitro-m-Kresols ($C_6H(NO_2)_3 \cdot CH_3 \cdot OH$) tritt als Büschel von gelben wenig verästelten Nadeln auf. Die Dinitroverbindungen von o- und p-Kresol liefern Ammoniumsalze von geringer Krystallisationsfähigkeit, dieselben erscheinen als orangefarbene Körner und Warzen. Behufs weiterer Prüfung werden die Ammoniumsalze in Wasser gelöst und die Nitrophenole durch Zusatz von Thallonitrat zu der warmen Lösung als gut krystallisierende schwerlösliche Thallosalze abgeschieden. Man erhält ähnliche Formen wie mit Ammoniak, aber weit stärkeren Farbenkontrast. Zuerst erscheinen lichtgelbe Stäbe und Gitter von Thallopikrat, dann folgen orangegelbe Körner und Rosetten der Thalloverbindung des Dinitro-o-Kresols und mehr ins Rote ziehende Rosetten, welche Dinitro-p-Kresol enthalten, zuletzt lichtgelbe Haare und Nadeln von Thallotrinitro-m-Kresolat, die in Gegenwart der vorgenannten schwer zu deutlicher Ausbildung zu bringen sind.[1])



Fig. 35. Ammoniumpikrat. 60:1.

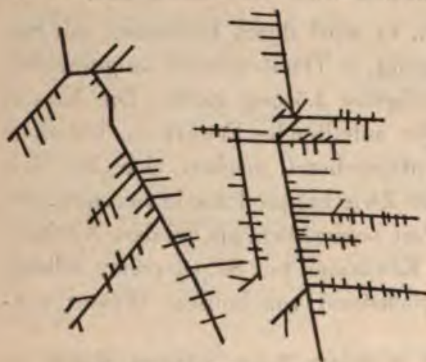


Fig. 36. Thallopikrat. 60:1.

---

[1]) Nitrosalicylsäure, die von Farbe der Pikrinsäure gleicht, krystallisiert in kurzen Tafeln und giebt mit Ammoniak und mit Thallosalzen kurze blafsgelbe

22. Pikrinsäure und Nitrokresol des Handels.

Pikrinsäure enthält oft kleine Mengen von Dinitrophenol und von Dinitrokresolen. Durch diese Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt, welcher für reines Trinitrophenol bei 122° C. liegt, um mehrere Grade erniedrigt. Will man die Vergleichung von Schmelzpunkten für die Untersuchung mikroskopischer Proben benutzen, so wird man finden, daſs die Mehrzahl der gebräuchlichen heizbaren Objekttische hierfür nicht geeignet ist. Sieht man von thermometrischer Bestimmung der Schmelztemperatur ab, die für den vorliegenden Zweck von untergeordneter Bedeutung ist, und setzt die Vergleichung mit Normalmustern an ihre Stelle, so läſst sich leicht eine Heizvorrichtung zusammenstellen, mit welcher in zwei Minuten eine Erhitzung auf 150°

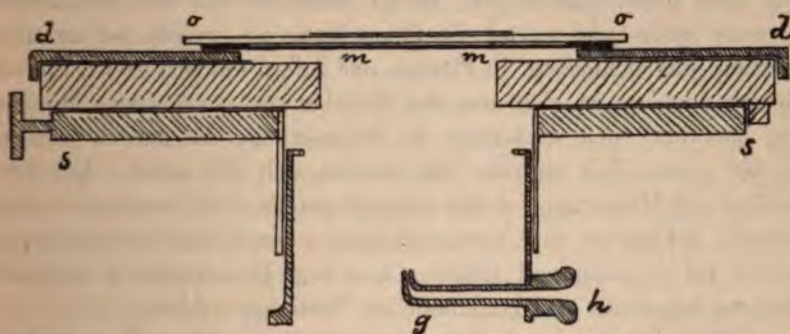


Fig. 37. Heizvorrichtung für Schmelz- und Sublimierversuche unter dem Mikroskop. Wahre Gröſse.

erzielt werden kann. In den Schlitten s s wird statt des Nicols eine Hülse mit dem kleinen Brenner g h eingeschoben. Die Brennöffnung muſs so fein gebohrt sein, daſs bei voller Gaszufuhr die Höhe der Flamme nicht mehr als 15 mm beträgt. Für die Schmelzung von Pikrinsäure wird sie durch eine Schraubenklemme auf 4—5 mm herabgesetzt.[1]) Zwei Millimeter über dem Objekttisch befindet sich eine

---

Prismen. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten zu Ferrichlorid: blutrote Färbung der Säure und fast schwarze Sterne und Büschel bei dem Neutralisieren mit Ammoniak.

[1]) Wo ein galvanischer Strom von 10 Ampères zur Verfügung steht, kann statt des Gasbrenners bei m m eine durchbohrte Brücke von dünnem Platin-

Glimmerplatte m m, von 0,3 mm Dicke, rechts und links von den umgebogenen Kartonstreifen d d gehalten. Der Objektträger o o ist von der Glimmerplatte durch eine Luftschicht getrennt, deren Dicke je nach Bedarf durch einen Rahmen von aufgeklebten schmalen Papierstreifen bestimmt wird. Die Luftschicht verhütet das Springen der Objektträger und verlängert die Dauer der Versuche. Man kann es leicht dahin bringen, dafs zwischen dem Schmelzen von reinem Trinitrophenol und von Trinitrophenol, das mit 10% Dinitrokresol verunreinigt ist, anderthalb Minuten verlaufen. Um gleichmäfsiger Berührung mit dem Objektträger versichert zu sein, bringt man je ein Körnchen der Probe und des Normalmusters in zwei dicht nebeneinander gesetzte Wassertröpfchen, trocknet vollständig auf dem Wasserbade und legt zum Schutz gegen Luftströmungen ein Deckglas auf. Man stellt ohne Schieber ein, bringt denselben mit dem Flämmchen an seine Stelle und wartet die Schmelzung ab, welche bei unreiner Substanz ungleichmäfsig, in Flecken und Adern um sich greift. Bevor alles geschmolzen ist, zieht man den Schieber zurück, läfst zwei Minuten lang abkühlen und wiederholt die Schmelzung, die nun in weniger als der halben Zeit eintritt. Es versteht sich von selbst, dafs Einschlüsse von Mutterlauge durch sorgfältiges Trocknen beseitigt werden müssen. Schlimmer sind Verunreinigungen durch basische Substanzen, welche den Schmelzpunkt erhöhen; hier liegt die schwache Seite dieses übrigens bequemen und empfindlichen Prüfungsverfahrens.

Reines Trinitrophenol löst sich in 15 T. siedendem Wasser, ohne Schmelzungserscheinungen. Erhitzt man Pikrinsäure, die mit Dinitrophenol verunreinigt ist, mit dem zwölffachen Gewicht Wasser, so schmilzt der ungelöste Rest zu einem rötlichen oder bräunlichen Tropfen. — Dinitrokresol (Ortho- und Para-) wird durch Trinitrophenol aus seinen Verbindungen mit Metallen verdrängt. Man kann hiervon Nutzen ziehen, indem man aus einem Gemenge dieser Substanzen den gröfsten Teil des Trinitrophenols durch unvollständiges Neutralisieren mit Natriumkarbonat auszieht. Der Rest wird in neutrale Ammoniumsalze verwandelt und die Erkennung des Dinitro-

---

blech angebracht werden, welche durch den Strom erhitzt wird. Die Schnelligkeit und Sicherheit der galvanischen Heizung lassen nichts zu wünschen übrig, ein Übelstand ist die Komplikation des Apparats durch die notwendige Einschaltung eines veränderlichen Widerstandes.

kresols durch fraktionierte Fällung bewerkstelligt, entweder mit Salpetersäure oder mit Thallonitrat.

Käufliches Dinitrokresol, als gelber Farbstoff unter dem Namen Viktoriaorange, auch als Safransurrogat, und vor einigen Jahren als Insektengift unter dem Namen „Antinonnin“ in den Handel gebracht, ist im wesentlichen ein Gemenge der Natriumsalze von Dinitro-p-Kresol und Dinitro-o-Kresol. Als Verunreinigung kann Natriumpikrat zugegen sein. Der Farbstoff wird von warmem Wasser leicht zu einer dunkelgelben Flüssigkeit gelöst, aus welcher starke Säuren die Dinitrokresole als einen schwach gelblichen, anfangs fast weifsen Niederschlag fällen, welcher unter dem Mikroskop als ein Filz von dünnen farblosen Nadeln erscheint. Die über dem Niederschlag sich ansammelnde Flüssigkeit ist farblos. Pikrinsäure wird nach den Dinitrokresolen in gelblichen Nadeln gefällt, und der gelöst bleibende Anteil färbt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gelb. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs ein grofses Übermafs von Salpetersäure oder Salzsäure diese Färbung grofsenteils aufhebt. Umgekehrt wird bei fraktionierter Fällung einer Lösung der gemengten Ammoniumsalze mit Thallonitrat zuerst Thallopikrat gebildet. Ist die Menge der Pikrinsäure nicht gar zu klein, so gelangt das Pikrat fast ausschliefslich zur Krystallisation mit den ihm eigentümlichen gegitterten Formen (21) und mit schwefelgelber Farbe, die am besten in reflektiertem Licht wahrzunehmen ist. Die Thalloverbindungen der Dinitrokresole kommen später, nach abermaligem Zusatz von Thallonitrat, zum Vorschein. Durch freie Säuren, auch durch Essigsäure, kann ihre Krystallisation verhindert werden. Sie sind in Form und Farbe durchaus von dem Pikrat verschieden: zierliche, reich verzweigte Rosetten, die an Flechten und Moose erinnern, ihre Farbe, die wiederum am besten in reflektiertem Licht gesehen wird, ein sattes Orange, bei vorherrschendem p-Kresol Feuerrot. Aus einer Zusammenstellung der aufgezählten Eigenschaften folgt, dafs die Untersuchung eines Gemengen der drei Natriumsalze in zwei Abschnitte zerfällt. Zunächst kann der gröfste Teil der Dinitrokresole durch unvollständige Fällung mit Salpetersäure, Auswaschen mit kaltem Wasser und Absaugen mit Filtrierpapier in fast reinem Zustande abgeschieden werden. Mutterlauge und Waschwasser werden durch Abdampfen konzentriert, um



Fig. 38. Thallodinitrokresolat. 60:1.

daraus durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure noch einen Anteil Dinitrokresol abzuscheiden. Die hierbei entfallende Mutterlauge wird, nach Zusatz von ein wenig Essigsäure und Natriumacetat fraktionierter Fällung mit Thallonitrat unterzogen.

23. Dinitronaphtol ($C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OH$); Dinitronaphtolsulfonsäure ($C_{10}H_4SO_3H(NO_2)_2 \cdot OH$).

Als gelbe Farbstoffe finden zwei Nitroverbindungen des α-Naphtols Anwendung: das ziemlich veraltete Martiusgelb, ein Calciumsalz des Dinitro-α-Naphtols und das weniger vergängliche Säuregelb (Naphtolgelb S), das Kaliumsalz der Dinitro-α-Naphtolsulfonsäure. Martiusgelb liefert ein sehr charakteristisches mikroskopisches Bild; es zeigt goldgelbe, stark polarisierende rechtwinklige Täfelchen (40—50 μ). Durch Erwärmen mit Wasser erhält man eine stark gelb gefärbte Lösung, aus welcher starke Säuren braungelbe Flocken von Dinitronaphtol fällen, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Charakteristisch ist das Verhalten zu Thallonitrat. Die Thalloverbindung des Dinitronaphtols zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit bei geringer Löslichkeit aus. In nicht allzu verdünnten Lösungen entsteht ein dichtes Gewebe von sternförmig verwachsenen feuerroten Nadeln. Die Ausscheidung ist so vollständig, dafs die Flüssigkeit nach Ablauf einer Minute farblos erscheint.



Fig. 39. Thallodinitro-α-Naphtolat, aus Martiusgelb gefällt. 60:1.

Naphtolgelb S, das Kaliumsalz der Dinitro-α-Naphtolsulfonsäure, bildet dünne gelbe Prismen, leicht in heifsem Wasser löslich. Salzsäure und Salpetersäure bringen in der Lösung keinen Niederschlag hervor (Unterscheidung von Martiusgelb und Viktoriagelb); Thallonitrat bewirkt in der heifsen Lösung ebenfalls keine Veränderung, während des Erkaltens krystallisieren Sternchen von feinen gelben Nadeln. Behufs weiterer Unterscheidung kann das Kalium mittelst Platinichlorid aufgesucht und eine mit Salzsäure zur Trocknis abgedampfte Probe mit Benzen ausgezogen werden, welches Trinitrophenol und die Dinitroverbindungen von Kresol und Naphtol



Fig. 40. Thallodinitro-α-Naphtolsulfonat. 60:1.

aufnimmt, während Dinitronaphtolsulfonsäure ungelöst bleibt. — Als absichtlich zugesetzte Verunreinigungen der Naphtolfarben werden angegeben: Pikrinsäure, Dextrin, Natriumsulfat und Natriumchlorid, die beiden letztgenannten bis zu einem Betrage von 50%. Pikrinsäure bleibt mit Dextrin und Dinitronaphtolsulfonsäure in Lösung, wenn das Dinitronaphtol mittelst Salpetersäure abgeschieden wird. Sie kann in der eingeengten gelben Flüssigkeit als Thallopikrat (21, Fig. 36) zur Krystallisation gebracht und erkannt werden. Dextrin verrät sich durch einen amorphen firnisähnlichen Wulst um den eingeengten Tropfen. Nachdem der Abdampfungsrückstand bis zur Verbrennung der organischen Substanzen erhitzt ist, kann in dem Wasserauszug das Natrium mittelst Essigsäure und Uranylacetat (Mikrochem. Anal. T. I, 2, a), die Schwefelsäure als Gips (ebenda, 54, a), das Chlor als Thallochlorid (60, a) nachgewiesen werden. —

24. Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$).

Die Reduktion zu Azoxybenzen mittelst Natriumamalgam oder mittelst Zinkstaub und Natriumhydroxyd eignet sich nicht für mikrochemische Anwendung. Ihr Verlauf ist zu langsam und bei unvollständiger Reduktion erhält man nichtssagende braune Tropfen und Flocken. Nicht viel besser ist es mit der Umwandlung in Anilin bestellt, durch Reduktion mit Zink oder Eisen und verdünnten Säuren. Auch hierbei bleibt die Reduktion meistens unvollständig und die Lösung wird mit Metallsalzen überladen. Mufs man dies Reduktionsverfahren anwenden, so wird der schliefsliche Nachweis des Anilins am einfachsten und sichersten durch vorsichtiges Abdampfen mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat herbeigeführt. Dabei färbt der Rand des Probetropfens sich blaugrün, nach Zusatz von Wasser indigoblau. Anwendung von Schwefelammonium und von reduzierenden Metallsalzen ist noch weniger zu empfehlen. Die besten Resultate wurden mit Natriumamalgam und Salzsäure in einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzen erhalten. Mit einem kleinen Kunstgriff läfst dies Verfahren sich auf sehr kleine Proben (20 μg) anwenden und gestattet, die Umwandlung zu Anilin mit unbedeutendem Verlust in 2 Minuten auszuführen. Erste Bedingung ist ein grofses Übermafs von Natriumamalgam, wohl zehnmal so viel, als für die Reduktion der kleinen Menge von Nitrobenzen nötig wäre. Hierdurch wird das störende Kriechen des Alkohols verhindert. Man bringe einen Klumpen

von breiigem Natriumamalgam auf das Probetröpfchen, groſs genug, um dasselbe völlig zu bedecken, und füge einen kleinen Tropfen Alkohol zu. Ist ziemlich viel Nitrobenzen zugegen, so zeigt sich vorübergehend eine rotbraune Färbung und das Amalgam erhält einen gelben Überzug. Man fügt nun in kurzen Zwischenräumen zwei oder drei kleine Tröpfchen Salzsäure zu und kann nach $1^1/_2$—2 Minuten, wenn das Gelb verschwunden ist, die Reduktion als beendigt ansehen. Man läſst alsdann das inzwischen verflüssigte Amalgam zur Seite laufen, spült es mit einem Tropfen Alkohol ab und verdampft die gesamte alkoholische Flüssigkeit zur Trocknis. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und in dem eingeengten Wasserauszuge das Anilin als Jodoplatinat zur Krystallisation gebracht. Zu dem Ende wird Natriumjodid zugesetzt und so wenig Platinichlorid, daſs von dem Natriumjodid ein beträchtliches Übermaſs bleibt, welches die Ausscheidung von Platinijodid verhütet. Gelindes Erwärmen bewirkt starke Rötung des Probetropfens und am Rande Abscheidung schwärzlichroter, bei gröſserer Dicke schwarzer Nadeln (150—300 μ) von Anilinjodoplatinat. Nach einigen Minuten kommen sie auch im Innern des Tropfens zum Vorschein, zu unregelmäſsigen Sternen gruppiert, unter Entfärbung der Flüssigkeit. Die Reaktion empfiehlt sich durch Empfindlichkeit und schnelle Ausführung, überdies macht sie es möglich, durch Vergleichung mit Präparaten der Jodoplatinate von Toluidin und Xylidin, Nitrobenzen von Nitrotoluen und Nitroxylen zu unterscheiden.

IV. Chinone, Ketone, Aldehyde der aromat. Reihe.

1. Chinone.

25. Allgemeine Bemerkungen.

Die Chinone, als deren typischer Vertreter das Benzochinon, $C_6H_4O_2$, gelten kann, sind Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder der entsprechenden primären Amine, durch Erwärmen derselben mit Manganperoxyd und Schwefelsäure oder mit Chromsäure und Essigsäure darzustellen. Sie sind in hohem Grade krystallisationsfähig, sublimierbar (Benzochinon läſst sich leicht mit Wasserdämpfen überdestillieren), schwer löslich oder unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzen, Essigsäure und besonders leicht

in Schwefelsäure. Kali, Natron und Ammoniak lösen Benzochinon und Naphtochinon zu Flüssigkeiten, welche unter Aufnahme von Sauerstoff dunkelbraun werden. Anthrachinon wird von Alkalien nicht angegriffen. Mit primären Monaminen verbinden sie sich in der Weise, dafs je ein Molekül Chinon mit zwei Molekülen des Amins zusammentritt; so bildet Benzochinon mit Anilin ein Dianilidochinon, $C_6H_4O_2 \cdot (C_6H_5NH)_2$, während gleichzeitig Hydrochinon entsteht. Die Verbindungen mit Anilin sind gelbbraun bis rotbraun, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, gut krystallisierend. Mit Orthodiaminen bilden die Orthochinone (Anthrachinon, Phenanthrenchinon, β-Napthochinon) Azine, deren Chlorhydrate schwer lösliche gelbe Nadeln und Prismen darstellen. Mit Phenolen verbinden sie sich zu Chinhydronen, die sich durch lebhafte Farben und starken Dichroismus auszeichnen. Von einwertigen Phenolen lagern sich zwei Moleküle, von zweiwertigen lagert sich je ein Molekül an ein Molekül Chinon an. Benzochinon geht mit allen Phenolen Verbindungen ein, bei Naphtochinon ist die Reaktionsfähigkeit beschränkt, Anthrachinon verhält sich indifferent. Mit Pyrrol geben essigsaure Lösungen der Chinone auf Zusatz von ein wenig Schwefelsäure stark gefärbte flockige Niederschläge. Anthrachinon macht auch hier eine Ausnahme.

26. Anthrachinon ($C_{14}H_8O_2$)

sublimiert in hellgelben, oft X-förmig gekreuzten Stäbchen (30—50 μ).

a. In Alkohol ist es wenig löslich, etwas leichter in Essigsäure. Die Lösung setzt Nädelchen von 15 bis 20 μ ab. Benzen nimmt in der Wärme ziemlich viel Anthrachinon auf, während des Erkaltens und Verdunstens krystallisieren Stäbchen von 100—150 μ.

b. Es löst sich in reichlicher Menge in heifser konzentrierter Schwefelsäure zu einer citrongelben Flüssigkeit; durch Anziehen von Feuchtigkeit verliert die Säure ihr Auflösungsvermögen und läfst lange dünne Nadeln und leicht gekrümmte Haare (500—1000 μ) fallen (8, Fig. 6). Dasselbe Verhalten zeigt es in einer Mischung von Schwefelsäure und Chromsäure, so dafs es durch dies Oxydationsmittel von fast allen Verunreinigungen befreit werden kann.

c. In heifsem verdünnten Alkohol mit dem Chlorhydrat von o-Phenylendiamin zusammengebracht, liefert es sehr kleine, aufserordentlich schwer lösliche Nadeln (15 μ).

27. Alizarin, Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$.

a. Die Sublimation liefert anfangs ein dunkelgelbes krystallinisches Pulver, später orangefarbene Nadeln (300 μ), welche deutlichen Dichroismus zeigen: Achsenfarbe lichtgelb, Basisfarbe orangerot. Kalter Alkohol löst nur wenig Alizarin, die Lösung läſst bei dem Verdunsten gekrümmte gelbe Haare zurück. Gröſsere nadelförmige Krystalle erhält man mittelst Chloroform, Benzen (Unterschied von Anthrapurpurin) und aus Lösungen in heiſser Essigsäure. In reichlicher Menge wird es von heiſsem Nitrobenzen aufgenommen. Von Natriumkarbonat und von Natriumacetat wird es bei Siedhitze aufgelöst (Trennung von Anthrachinon und Oxyanthrachinon); die Lösung in Natriumacetat läſst bei dem Erkalten fast alles Alizarin als Flocken fallen, die Lösung in Natriumkarbonat behält eine rötlichviolette Farbe. Eine Lösung von Alaun nimmt auch bei Siedhitze kein Alizarin auf (Trennung von Purpurin).

b. Mit Natriumhydroxyd giebt Alizarin eine blauviolette Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Ammoniumkarbonat zum gröſsten Teil, durch Salzsäure vollständig in Gestalt orangefarbener Flocken niedergeschlagen wird. Durch Erwärmen mit Kalkmilch entsteht eine unlösliche violette Verbindung (Trennung von Anthraflavin), die auch durch Zusatz von Calciumsalzen zu einer Lösung von Alizarin in Ammoniak oder in Natronlauge erhalten wird. Durch Salzsäure kann aus derselben das Alizarin abgeschieden werden, bisweilen noch von Anthrapurpurin und Flavopurpurin begleitet, die als Farbstoffe gleichen Wert mit Alizarin haben. Um den abgeschiedenen Farbstoff zur Krystallisation zu bringen, löst man ihn durch Erwärmen in einem Tropfen Nitrobenzen, der kurz vor dem Eintrocknen zugefügt wird, und nähert alsdann dem Tropfen einen in Benzen getauchten Platindraht. Das Nitrobenzen weicht dem Benzendampf aus und kann so in kürzester Zeit und fast ohne Verlust in die nächste Ecke des Objektträgers getrieben werden, wo es durch Konzentrieren und Abkühlen schöne Nadeln und Prismen (500 μ) liefert, welche den Dichroismus des Alizarins sehr gut wahrnehmen lassen. Von Geweben kann Alizarin durch Erwärmen mit einer Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure abgezogen, und nach dem Abdampfen sublimiert oder aus Nitrobenzen umkrystallisiert werden.

Gemenge der Oxyanthrachinone werden am besten zunächst fraktionierter Sublimation unterzogen. Chrysophansäure (Dioxymethyl-

anthrachinon) kann fast vollständig im ersten Sublimat angehäuft werden, als orangegelber Anflug, welcher unter dem Mikroskop ein Netz von gekrümmten und geknickten Fäden zeigt, feiner als in Sublimaten von Phenanthren. Mit Natronlauge lichtrote Lösung und kleine Nadeln (60 μ), hierdurch ist Chrysophansäure leicht von Nitrofarbstoffen zu unterscheiden. Flavopurpurin und Anthrapurpurin sublimieren bei höherer Temperatur als Alizarin, können aber durch Sublimation nicht völlig von demselben getrennt werden. Anthrapurpurin färbt die letzten Sublimate hochrot. Durch Auswaschen mit Benzen kann der gröfste Teil des Alizarins und des Flavopurpurins mit sehr wenig Anthrapurpurin ausgezogen werden. Die Lösung liefert orangefarbene Nadeln (200 μ). Der scharlachrote körnige Rückstand von Anthrapurpurin läfst sich aus Alkohol, besser aus warmer Essigsäure zu roten Nädelchen (50 μ) umkrystallisieren. Mit Alkalien erhält man von Anthrapurpurin dunkelrote Lösungen, die nur ein wenig in das Violett spielen.

28. Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.

a. Sublimiert leicht zu einem hellgelben pulverigen Anflug, der schwierig von Alkohol, leicht von warmer Essigsäure und von Benzen gelöst wird. Die Lösung in Benzen läfst bei dem Verdunsten verfilzte Haare zurück, die Lösung in Essigsäure liefert kurze Stäbchen. Nitrobenzen löst es leicht, nach teilweisem Abdampfen krystallisieren dunkelgelbe, nicht dichroitische sechsseitige Täfelchen aus, und dazwischen ebenso gefärbte Spiefse und Nadeln (300—400 μ), für Schwingungen parallel zur Achse farblos, senkrecht zur Achse braungelb. Ähnliche, etwas dünnere Nadeln erhält man aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft, schneller durch Anhauchen (§ 7, Fig. 4). Der Dichroismus kommt an ihnen besonders stark zur Geltung, von farblos oder blafsgelb zu braun und schwärzlichbraun.

b. Recht charakteristisch ist das Verhalten des Phenanthrenchinons zu Pyrrol, mit welchem es einen braunvioletten flockigen Niederschlag giebt. Man löst das Phenanthrenchinon in Essigsäure, fügt ein wenig Pyrrol und schliefslich ein Tröpfchen Schwefelsäure zu. Von Reaktionen mit Phenolen verdient nur das Verhalten zu Pyrogallol beschrieben zu werden. Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Phenanthrenchinon und Pyrogallol in Benzen hinterläfst

bei dem Verdunsten unscharfe gelbliche Krystalle in einer amorphen gelbbraunen Masse. Wasser bringt eine weifse Trübung hervor, welche durch Erwärmen in dünne Stäbchen umgewandelt wird. Am Rande des Tropfens setzen sich gut ausgebildete goldgelbe Nadeln (100 μ) und schiefwinklige Prismen ab (40—60), mit einem spitzen Winkel von 60°, negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung. In heifsem verdünnten Alkohol gelöst giebt Phenanthrenchinon mit o-Phenylendiaminchlorhydrat spitzige Nadeln (60 μ), von denen, welche Anthrachinon unter gleichen Umständen liefert, nur durch gröfsere Länge zu unterscheiden. In Benzen mit Carbazol zusammengebracht liefert Phenanthrenchinon blafsgelblichrote perlmutterglänzende Rechtecke (100 μ). Ähnliche bräunlichrote Krystalle entstehen mit β-Naphtochinon.

29. Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$.

1. a. α-Naphtochinon liefert sehr schnell ein blafsgelbes, aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat. Durch Anhauchen des Sublimats entstehen kurze Stäbchen (60 μ), durch Befeuchten mit Essigsäure grofse rechtwinklige und schiefwinklige Gitter. Von Essigsäure und von Benzen wird es leicht gelöst. Aus den lichtgelben Lösungen krystallisieren bei dem Verdunsten der Lösungsmittel hellgelbe schiefwinklige Prismen und gestreckte Sechsecke (200—300 μ), die ziemlich stark polarisieren, mit Auslöschung parallel zu den längsten Kanten.

b. In Essigsäure gelöstes α-Naphtochinon giebt mit Pyrrol und ein wenig Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag, der in der Flüssigkeit intensiv grün erscheint, nach dem Trocknen dunkelblau, mit kupferfarbigem Schimmer. Die Reaktion ist empfindlich und kennzeichnet das Naphtochinon, kann aber nicht zur Unterscheidung der beiden Modifikationen dienen.

c. Weniger empfindlich, aber sehr charakteristisch ist die Reaktion mit Hydrochinon. Dem Naphtochinon wird ein Übermafs von Hydrochinon und ein kleiner Tropfen Benzen zugesetzt, schliefslich ein Tropfen Alkohol, welcher das Hydrochinon in Lösung bringt und den Probetropfen auf dem Objektträger ausbreitet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels findet man schiefwinklige Leisten (bis 500 μ) und umfangreiche Dendriten,

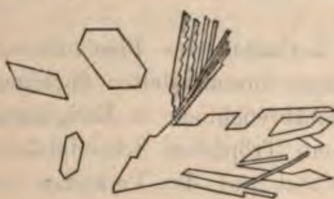


Fig. 41. Hydrochinon mit α-Naphtochinon. 60:1.

deren Farbe von graulichgelb bis dunkelrot wechselt. Über dem Objekttischnicol gedreht zeigen sie starken Dichroismus; die Achsenfarbe ist himbeerrot bis dunkelblutrot und violettlich, die Basisfarbe ein blasses grauliches Gelb. Durch die Anwesenheit anderer Chinone und Phenole wird die Entstehung dieser dichroitischen Krystalle erschwert. Man kann versuchen ihr nachzuhelfen, indem man einen Tropfen Benzen auf die Krystallkruste bringt und mit einem Platindraht darin einige Striche zieht. Die Reaktion ist durchaus charakteristisch für α-Naphtochinon, in minderem Maße für Hydrochinon, da β-Naphtol mit α-Naphtochinon ebenfalls ein zusammengesetztes Chinhydron von mennigroter Farbe liefert, allerdings viel weniger leicht, und auch viel weniger schön.[1])

2. a. β-Naphtochinon sublimiert zu kurzen dünnen Nadeln, die in Essigsäure weniger leicht löslich sind als Kryställchen von α-Naphtochinon, dagegen leichter in Alkohol und auch in heißem Wasser. Die Lösungen haben eine bräunliche Farbe und setzen bei dem Verdunsten unansehnliche braune Nadeln und Körner ab.

b. Mit Pyrrol und Schwefelsäure erhält man einen flockigen grünen Niederschlag, weniger reichlich und nicht so lebhaft gefärbt, wie von α-Naphtochinon (1, b). Mit Phenolen giebt β-Naphtochinon für sich allein keine durch Krystallform und Dichroismus ausgezeichneten Verbindungen; mit Benzochinon gemischt giebt es mit Hydrochinon schön blaue dichroitische Dendriten. Achsenfarbe rein blau, Basisfarbe blaßgelb.

c. Als charakteristisch kann das Verhalten zu Anilin gelten. Beide Naphtochinone werden von warmem Anilin in großer Menge

---

[1]) Ist Benzochinon zugegen, so zeigt sich das α-Naphtochinon viel mehr reaktionsfähig. Unter diesen Umständen erhält man aus alkoholischer Lösung mit Hydrochinon rote, violette und blaue Krystallgitter, je nach dem Verhältnis der beiden Chinone; mit Resorcinol lange dichroitische Nadeln (300 μ), Achsenfarbe blaßgelb, Basisfarbe rot; mit Catechol Büschel von dichroitischen Spießen (900 μ), Achsenfarbe blaßbräunlich, Basisfarbe rot; mit Pyrogallol, bei Anwendung von viel Benzochinon und Zusatz von Essigsäure gut ausgebildete spitze Rauten (80 μ), mit roter Achsenfarbe. β-Naphtochinon giebt in Gegenwart von Benzochinon blaue Krystallgitter mit Hydrochinon; Versuche, von Phenanthrenchinon derartige Mischkrystalle von Chinhydronen zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Ein kleiner Zusatz von Benzochinon kann sehr nützlich sein, wo es gilt, die Empfindlichkeit der Reaktion von α-Naphtochinon gegen Hydrochinon möglichst weit zu treiben.

gelöst. Die Lösung von α-Naphtochinon ist gelblichbraun, sie setzt erst nach geraumer Zeit, bei dem Verdunsten des Lösungsmittels, schwärzlichrote dicke Nadeln ab. Von β-Naphtochinon erhält man eine rote Lösung, die schon während des Erkaltens ein hochrotes Krystallpulver fallen läfst. Aus weniger konzentrierten Lösungen erhält man rechtwinklige Stäbchen (60 μ), mit ungewöhnlich starkem Dichroismus. Die Achsenfarbe ist ein dunkles Karminrot, für Schwingungen senkrecht zur Hauptachse sind die Krystalle farblos. Dicke Krystalle (150 μ) erscheinen in durchgehendem Licht schwarz. — Mit Diaminen giebt α-Naphtochinon keine Reaktion; β-Naphtochinon bringt einen starken körnigen Niederschlag hervor in Lösungen der Chlorhydrate von Ortho- und auch von Paraphenylendiamin.

30. Benzochinon (p-Chinon), $C_6 H_4 O_2$.

a. Sublimiert aufserordentlich leicht zu einem weifslichen Anflug, aus Stäbchen und Linsen von 60—90 μ zusammengesetzt. Zur weiteren Prüfung von Sublimaten dient am besten die Reaktion mit β-Naphtol und einem Tröpfchen Benzen (30, d). Benzochinon löst sich leicht in Alkohol, in Essigsäure, in Chloroform und in Benzen. In Wasser ist es schwer löslich, mit Wasserdämpfen leicht zu verflüchtigen. Durch Schütteln mit Chloroform oder Benzen kann es grofsenteils der Lösung in Wasser entzogen, und durch Verdunsten des Lösungsmittels als lange blafsgelbe Stäbchen (bis 3 mm) abgeschieden werden.

b. Werden Kryställchen von Chinon mit Natronlauge übergossen, so erscheint eine schöne blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat in das Braun einer Lösung von Chinhydron übergeht. Die Reduktion zu Chinhydron (15, e) mittelst Natriumamalgam und Salzsäure ist nicht zu empfehlen, weil man nicht mit Sicherheit auf Ausscheidung von Krystallen rechnen kann. Dasselbe gilt von den braunen Rauten von Dianilidochinon, $C_6 H_2 (C_6 H_5 NH)_2 O_2$, welche entstehen, wenn Chinon in alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht wird. Der grünliche flockige Niederschlag, welchen Pyrrol und Schwefelsäure in essigsauren Lösungen von Chinon hervorbringen, hat eine allzu unbestimmte Farbe, aufserdem versagt die Reaktion, wenn viel Wasser zugegen ist.

c. Zuverlässiger und genügend empfindlich, um Chinon aus gesättigter Lösung in Wasser abzuscheiden, ist die Fällung mittelst Pyrogallol. Man sorge für eine neutrale, oder nur wenig freie

Essigsäure enthaltende Lösung. Alkohol verzögert die Fällung, die in dem Maſse vor sich geht, wie der Alkohol abdunstet. Muſs Chinon aus einem Gemisch abdestilliert werden, welches flüchtige Säuren enthält, so können diese durch Zusatz von Borax festgelegt werden. Das Chinon häuft sich in den ersten Tropfen des Destillats an, dasselbe gelb färbend. Die Fällung wird mit einem ziemlich groſsen Übermaſs von Pyrogallol ausgeführt, am besten bei einer Temperatur von 60—70°. Die Ausscheidung erfolgt dann langsam, in gut erkennbaren Krystallen, gelbbraunen Stäbchen und Büscheln (20—40 μ), die stark dichroitisch sind. Die Achsenfarbe ist blaſsgelb, die Basisfarbe dunkelbraun. Die Eigenschaften dieser Verbindung, welcher die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_8$ zugeschrieben wird, weichen von denen des weiter oben (20, b) beschriebenen zusammengesetzten Chinhydrons von Benzochinon und Pyrogallol ab.

d. Vortreffliche Reaktion erhält man in wässerigen Lösungen von Chinon mit den Chlorhydraten von Orthodiaminen. Para- und Metaphenylendiamin bringen starke Färbung hervor, ersteres dunkelrot bis violett, letzteres rotbraun, führen aber keine Krystallbildung herbei. Orthophenylendiamin bewirkt eine bräunliche Färbung und nach einigen Sekunden eine reichliche Krystallisation von rotbraunen schiefwinkligen Prismen (200—600 μ) mit ziemlich starkem Dichroismus. Die Achsenfarbe ist ein helles Rotbraun, die Basisfarbe Schwarzbraun. Da bei dieser Reaktion, ebenso wie bei der Bildung von Azinen aus Orthochinonen und dem Chlorhydrat von o-Phenylendiamin, Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von Natriumacetat. Um die Reaktion verdünnten Lösungen von Chinon anzupassen bringe man o-Phenylendiaminchlorhydrat und ein Körnchen Natriumacetat in ein Tröpfchen Wasser, dampfe ab und lasse die Chinonlösung auf den festen Rückstand einwirken. In dieser Form läſst die Reaktion an Empfindlichkeit und Zuverläſsigkeit nichts zu wünschen übrig.

e. Liegt das Chinon in Kryställchen vor, so ist, auch wenn die Substanzmenge recht klein ausfällt, die Reaktion mit Resorcinol oder mit β-Naphtol weit vorzuziehen. Die beiden genannten Phenole reagieren mit gleicher Zuverlässigkeit und liefern beide ein stark dichroitisches Reaktionsprodukt, dessen vorherrschende Farbe ein lebhaftes Rot ist. Das Chinhydron des Resorcinols krystallisiert aus Benzen und aus Mischungen von Benzen mit wenig Alkohol in kompakten rechtwinkligen Tafeln (80—100 μ), mit dunkelroter Achsen-

farbe und unreinem Gelb als Basisfarbe. Seltener sind symmetrische Sechsecke, von bleibend roter Farbe. Mit Alkohol als einzigem oder stark vorherrschendem Lösungsmittel treten hauptsächlich diagonal gegitterte Rechtecke (300—600 μ) auf, deren Achsenfarbe ein blasses Gelb ist, während sie im Gegensatz zu den kleineren kompakten Krystallen Rot als Basisfarbe zeigen. Es wird kaum möglich sein, bei Anwendung von β-Naphtol ebensogut begrenzte Krystalle erhalten; dafür hat es den Vorzug der Löslichkeit in Benzen, mit welchem angenehmer und an sehr kleinen Substanzmengen auch sicherer zu arbeiten ist, als mit Alkohol. Die Krystallblättchen haben drei Farben aufzuweisen; die rechtwinkligen Ziegelrot und Blaſsgelb, die schiefwinkligen Ziegelrot und Violett. Wenn Naphtochinon zugegen sein kann, so ist Resorcinol zu wählen, welches die Möglichkeit der Verwechslung von Benzochinon mit α-Naphtochinon (§ 29, 1, c) ausschlieſst. Die Ausführung des Versuches ist ebenso einfach wie der Verlauf schnell. Man bringt zu der festen Probe ein Körnchen Resorcinol oder β-Naphtol und fügt im ersteren Fall nacheinander je ein Tröpfchen Benzen und Alkohol, im letzteren nur ein Tröpfchen Benzen zu. Die Färbung kommt mit dem Verdunsten des Lösungsmittels zum Vorschein, nach 3—4 Stunden ist sie durch Abdunsten von Chinon groſsenteils verblichen.

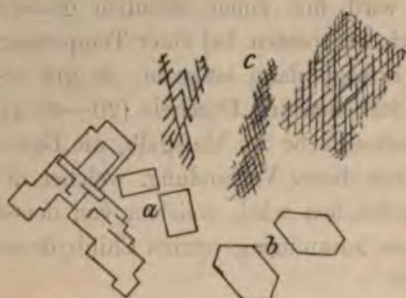


Fig. 42. Resorcinol mit Benzochinon; bei a Krystalle mit roter Achsenfarbe; b bleibend rot; c Gitter mit gelber Achsenfarbe. 60:1.

31. Übersicht der Reaktionen von Chinonen mit Phenolen, nach den am meisten hervortretenden Farben geordnet.

1. Mit Benzochinon:
   - braun oder schwarz: Catechol, Hydrochinon.
   - braun oder schwarz, sehr dünne Gitter veilchenblau: Pyrogallol, Gemenge von Resorcinol und Hydrochinon.
   - rot: Resorcinol, Phloroglucol, α-Naphtol.
   - rot, Basisfarbe violett: β-Naphtol.
2. Mit α-Naphtochinon:
   - rot: Hydrochinon, weniger leicht: β-Naphtol.

3. Mit α-Naphtochinon und Benzochinon:
   rot: Catechol, Resorcinol, Pyrogallol.
   violett oder blau: Hydrochinon.
4. Mit β-Naphtochinon und Benzochinon:
   blau: Hydrochinon.

32. Tetrachlorchinon (Chloranil), $C_6Cl_4O_2$.

a. Das Chloranil hat eine besondere Bedeutung als häufig vorkommendes Endprodukt der Oxydation und Chlorierung aromatischer Körper. Es sublimiert leicht und krystallisiert dabei willig zu blafsgelben Rauten und schiefwinkligen Täfelchen (30—40 μ) mit einem spitzen Winkel von 66°. Die Doppelbrechung ist recht stark, positiv in der Richtung der längeren Diagonale. Die Auslöschungsrichtung macht mit dieser Diagonale einen Winkel von 30°. Von mifsglückten Sublimaten kann man durch Umkrystallisieren aus Benzen schöne Rauten und Sechsecke erhalten. In Kalilauge löst Chloranil sich ziemlich leicht, dabei entsteht die Verbindung $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$, welche in bräunlichen dichroitischen Nadeln auskrystallisiert (30—50 μ). Besonders schwer löslich sind die Verbindungen mit Cäsium und Thallium.

b. Wird Chloranil mit Anilin zusammengebracht, so erfolgt sogleich lebhafte Reaktion. Es scheiden sich braune rechtwinklige Blättchen der Verbindung $C_6Cl_2O_2 \cdot (C_6H_5NH)_2$ ab (100—150 μ). Sie sind ziemlich stark dichroitisch, die Achsenfarbe ist blafsgelb, die Basisfarbe dunkelbraun. Bei schneller Abscheidung zeigen sie die Form von Weidenblättern. In Wasser sind sie unlöslich, in Benzen sehr wenig, etwas mehr löslich in Alkohol, am leichtesten in Phenol. Durch langsames Verdampfen der Lösung erhält man bessere Krystalle als durch Erkalten einer heifs gesättigten Lösung.

c. Die auffallendste Reaktion giebt Chloranil mit Dimethylanilin. Hat man die beiden Substanzen in einem Tropfen Benzen zusammengebracht, so färbt die Flüssigkeit sich sogleich dunkelblau und bei dem Verdunsten des Benzens krystallisieren lange Nadeln, aus flach ausgebreiteten Tropfen gefiederte und gegitterte Dendriten, welche bei genügender Dünne durch prächtigen Dichroismus ausgezeichnet sind. Ihre Achsenfarbe ist ein gesättigtes Veilchenblau, die Basisfarbe ein fahles violettliches Grau. Dafs man nicht Krystalle einer Rosanilinverbindung (Methylviolett), sondern ein Additionsprodukt,

nach Art der Chinhydrone, vor sich hat, zeigt sich bereits, wenn die blauen Krystalle ein Weilchen der Luft ausgesetzt bleiben. Nach einigen Minuten werden sie fleckig und nach höchstens zehn Minuten ist die blaue Farbe verschwunden, um auf Zusatz von Dimethylanilin wieder zum Vorschein zu kommen. Will man diese höchst charakteristische und empfindliche Reaktion auf Chloranil anwenden, welches in Wasser verteilt ist, so mufs es zunächst durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzen gesammelt werden[1]).

2. Ketone.

33. Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$. Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$.

a. Beide sublimieren leicht, Benzophenon zu farblosen, Benzil zu gelblichen Tröpfchen. Sublimate von Benzil sind durch Befeuchten mit Alkohol oder Essigsäure leicht zum Krystallisieren zu bringen, mit Benzophenon gelingt dies nur ausnahmsweise. Benzophenon ist in Benzen und in Alkohol leicht löslich; nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bleiben Tropfen zurück, die mehrere Stunden lang in amorphem Zustande verharren können. Vereinzelt entstehen grofse Prismen (2—3 mm), durch ein sehr steiles Doma zugeschärft, die stark polarisieren, mit gerader Auslöschung. Benzil ist weniger leicht löslich. Aus einer Lösung in Benzen krystallisierend pflegt es strahlige Aggregate von dünnen unvollkommen ausgebildeten Prismen zu liefern, aus Lösungen in Alkohol krystallisieren Bündel von schwach polarisierenden rechtwinkligen Stäbchen (200 μ). Viel gröfsere Prismen (600 μ), mit deutlich hervortretender positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung erhält man aus Lösungen in warmer Essigsäure. In Gröfse und Farbe gleichen sie Krystallen von Benzochinon; sie unterscheiden sich durch die rechtwinklig angesetzten Endflächen und durch ungleich schwächere Polarisation.

b. Phenylhydrazin bringt in Lösungen von Benzophenon und Benzil in verdünnter Essigsäure Niederschläge hervor, die schnell krystallisieren. Von Benzophenon erhält man Tröpfchen, die sich zu farblosen Stäbchen (100—150 μ) umbilden, oft parallel, in Gestalt

[1]) Eine ebenso schöne Reaktion erhält man mit Piperidin. In Benzol mit Chloranil zusammengebracht liefert es prismatische Krystalle (300—400 μ), von prächtiger grasgrüner Farbe, mit Dichroismus von bläulichgrün zu grünlichgelb, und weniger vergänglich als die oben beschriebenen. Ähnlich und fast ebenso schön ist die Reaktion mit α-Naphtylamin.

eines H verwachsen; von Benzil Körnchen und kleinere, unregelmäfsig gruppierte gelbliche Nadeln (80 μ).

c. Eine Lösung von Benzil in Essigsäure giebt mit dem Chlorhydrat von o-Phenylendiamin einen starken gelben Niederschlag von Benzilphenazin, welcher durch Zufügen von ein wenig Natriumacetat vermehrt werden kann, und nach einigen Minuten, schneller nach gelindem Erwärmen zu grofsen Büscheln und Sternen von gelblichen stark lichtbrechenden und lebhaft polarisierenden Prismen (400 μ) krystallisiert. Benzophenon, Acetophenon und andere Ketone mit einem Molekül CO vermögen nicht diese Reaktion zu geben.

34. Isatin, $C_8H_5NO_2$.

a. Sublimate von Isatin sind leicht anzufertigen, jedoch hält es schwer, dünne Anflüge mit gut entwickelten Krystallen herzustellen. Gewöhnlich erscheint sublimiertes Isatin als dunkelorangegelbes Pulver. Um Krystalle zu erhalten, erwärme man kurze Zeit mit einem kleinen Tropfen Wasser. Alkohol und Essigsäure sind nicht zu empfehlen. Am Rande des Wassertropfens entstehen schiefwinklige Prismen (100—150 μ) mit einem spitzen Winkel von 70°, die stark polarisieren, mit negativer Doppelbrechung und einem Auslöschungswinkel von 20°, Das beste Kennzeichen ist der stark entwickelte Dichroismus. Die Achsenfarbe ist ein sehr blasses Gelb, an dünnen Krystallen ganz verschwindend, die Basisfarbe ein dunkles, bräunliches Orange, bis zu Rotbraun gehend. Benzen löst sehr wenig Isatin, weniger als Wasser Leichter löslich ist es in Alkohol, am leichtesten in Essigsäure, woraus es in Gestalt kurzer Prismen krystallisiert, die für octaëdrische Krystalle gehalten werden könnten. Aus Lösungen in Alkohol oder in verdünnter Essigsäure erhält man orangefarbene Spiefse (600—1000 μ) welche den charakteristischen Dichroismus sehr gut zeigen.

b. Zu weiterer Feststellung des Befundes der mikroskopischen Untersuchung kann die Reaktion mit Pyrrol gute Dienste leisten. Wird ein wenig Pyrrol zu einer Lösung von Isatin in fünfzigprozentiger Essigsäure gesetzt und hiernach ein Tröpfchen Schwefelsäure zugefügt, so entsteht ein fein pulveriger oder flockiger indigoblauer Niederschlag, welcher bei 100facher Vergröfserung noch gut wahrzunehmen ist.

c. Phenylhydrazin fällt aus Lösungen von Isatin in verdünnter Essigsäure kleine gelbe Nadeln (20—50 μ), welche in Wasser, auch

bei Siedhitze, fast unlöslich sind. Alkohol, Essigsäure und Benzol lösen die Verbindung mit dunkelgelber Farbe. Bei mäfsigem Erwärmen sublimiert sie unverändert, durch Erwärmen mit Alkalien oder starken Säuren wird sie langsam zersetzt. Sie eignet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit in hohem Mafse zur Aufsuchung von Isatin in sehr verdünnten Lösungen; weniger geeignet ist sie zur Erkennung desselben, da die kleinen Krystalle keine charakteristischen Kennzeichen bieten, und es fast aussichtslos erscheint, aus mikroskopischen Quantitäten derselben das darin enthaltene Isatin in eine für die Erkennung mehr geeignete Form überzuführen. Der Reaktion mit Phenylhydrazin sehr ähnlich und ebenso empfindlich ist die Reaktion mit o-Phenylendiaminchlorhydrat.

35. Indigrot (Indirubin), $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Indigrot sublimiert aus gepulvertem Indigo, kurz vor dem Indigblau in schwarzen Nadeln (100—150 μ), die bisweilen zu mannigfältig gekrümmten Ranken verwachsen sind. Nur die dünnsten dieser Nadeln sind mit dunkelroter Farbe durchscheinend. Die Sublimation wird erleichtert und liefert gröfsere Ausbeute, wenn das Material durch Reduktion fein zerteilt, oder aus demselben zunächst mittelst heifsen Alkohols unreines Indigrot ausgezogen wird. Aufser dem Alkohol, welcher auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich viel Indigrot auflöst, sind an Lösungsmitteln zu nennen: Chloroform, warme Essigsäure, Nitrobenzen und Phenol. Die beiden letzteren lösen in der Wärme so viel davon, dafs die Lösungen schwärzlichrot ausfallen. Fällungsmittel, welche zur Erkennung von Indigrot dienen könnten, sind nicht bekannt. Phenylhydrazin bewirkt in einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Indigrot in wasserhaltigem Alkohol einen pulverigen Niederschlag, welcher sich allmählich zu gelben Kryställchen (10—12 μ) von octaëdrischem Ansehen umbildet. Für die Erkennung des Indigrots ist hiervon schwerlich Nutzen zu ziehen.

36. Indigblau (Indigotin), $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Indigblau ist in noch höherem Grade als Indigrot durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Am einfachsten und besten arbeitet man mit Sublimation. Auch von geringwertigen Proben erhält man schön blau gefärbte Anflüge, und fast immer sind in denselben charakteristische Krystalle zu finden. Die Temperatur, bei welcher

die Sublimation beginnt, liegt so hoch, dafs ein ansehnlicher Teil des Farbstoffes zersetzt wird, doch kann der Verlust durch Beimengung von feinen Eisen- oder Kupferspänen, gepulvertem Hammerschlag oder Kupferoxyd vermindert werden. Die Krystalle sind rechtwinklige Täfelchen (50—80 μ), meistens mit blauer Farbe durchscheinend, dichroitisch, derart, dafs die Basisfarbe ins Schwärzliche zieht. An der Mehrzahl der Krystalle sind die Kanten eingebuchtet, oft in dem Mafse, dafs blaue Kreuze entstehen. Dicke Krystalle erscheinen in durchgehendem Licht schwarz. Alkohol und Benzen greifen die Sublimate nicht merklich an, warme Essigsäure löst etwas mehr, Nitrobenzen, Phenol und vor allem Anilin lösen sie bei dem Erwärmen leicht, und lassen bei dem Erkalten den gröfsten Teil des Indigotins fallen. Die Krystalle, welche man auf diesem Wege erhält, sind stets vollkommen ausgebildete rechtwinklige Täfelchen, aber meistens zu dick für die Anwendung von durchgehendem Licht. In auffallendem Licht zeigen sie den kupferigen Glanz des Indigotins sehr gut, wenn man sie durch kleine Änderungen der Neigung zum Rollen bringt. Durch Versuche mit Lösungsmitteln gestützt, ist die Sublimationsprobe für die Auffindung und Erkennung von Indigblau völlig ausreichend. Will man daneben noch eine Reaktion anderer Art anwenden, so bietet sich die Oxydation zu Isatin (34), welche durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. leicht auszuführen ist.



Fig. 43. Bei a Indigrot, bei b Indigblau, sublimiert. 130:1.

3. Aldehyde.

37. Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot COH$.

a. Benzaldehyd ist aus Mischungen mit schwer flüchtigen Substanzen durch Destillation mit Wasser abzuscheiden. Das Destillat zeigt starken Geruch nach bitteren Mandeln und hat ein milchiges Ansehen. Unter schwacher Vergröfserung sieht man blafsgelbliche Tröpfchen des Aldehyds, die sich erst nach geraumer Zeit vereinigen, da ihr spec. Gewicht nur wenig von dem des Wassers verschieden ist (1,05 bei 15°). Benzaldehyd löst sich in 300 T. Wasser, die Lösung giebt mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion. Von Alkohol und Essigsäure wird er leicht und in fast beliebiger Menge aufgenommen, kon-

zentrierte Lösungen werden auf Zusatz von Wasser milchig. In unvollkommen schliefsenden Gefäfsen verwandelt er sich allmählich in weifse krystallinische Benzoesäure, die lange Zeit den Geruch nach bitteren Mandeln behält.

b. Phenylhydrazin bringt in Lösungen von Benzaldehyd einen gelben feinkrystallinischen, in Wasser und in verdünnter Essigsäure fast unlöslichen Niederschlag hervor. Bringt man Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat in eine warme Lösung, die 10 % Essigsäure und 20 % Alkohol enthält, so wird die Fällung verzögert und man erhält gelbe Nadeln von 120—200 μ. Mit m-Phenylendiamin an Stelle des Phenylhydrazins erfolgt ein gelber flockig-pulveriger Niederschlag in einer fast farblosen Flüssigkeit.



Fig. 44. Benzaldehyd-Phenylhydrazon. 130:1.

c. Wird Benzaldehyd mit dem doppelten Volumen Dimethylanilin und einem kleinen Übermafs von Schwefelsäure auf etwa 150° erwärmt, bis eine schwache bräunliche Färbung sichtbar wird, und in die mit 2 T. Wasser verdünnte Masse ein Körnchen Kaliumbichromat gebracht, so entsteht eine orangegelbe Färbung, welche bei gelindem Erwärmen nachdunkelt. Natriumacetat verwandelt die gelbe Farbe in Grün und bewirkt einen flockigen Niederschlag von Benzaldehydgrün (Malachitgrün), welches durch Kondensation von einem Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Dimethylanilin unter Abspaltung von Wasser entstanden ist. Wenn die Ausscheidung des Niederschlages langsam vor sich geht, so können am Saum desselben blaugrüne Nadeln (200 μ) entstehen, und in gröfserer Entfernung orangerote Nadeln eines sauren Salzes derselben Base. Essigsäure löst den Farbstoff zu einer klaren dunkelblaugrünen Flüssigkeit, Ammoniak bewirkt Bleichung, aber nicht, wie bei grünen Oxydationsprodukten von Anilin (Emeraldin u. dgl.) Blaufärbung.

d. Durch Oxydationsmittel wird Benzaldehyd in Benzoesäure (C_6H_5COOH) übergeführt. Man kann mit Wasserstoffsuperoxyd und ein wenig Natriumhydroxyd erwärmen, dabei hat man den Vorteil einer farblosen Flüssigkeit, daneben aber auch den Übelstand, dafs es ziemlich lange dauert, bis der Geruch des Benzaldehyds verschwunden ist. Schneller kommt man mit Chromsäure zum Ziel,

am einfachsten durch Abdampfen mit Essigsäure, die nur als Lösungsmittel dient, und einem Übermafs von Chromsäure und Schwefelsäure. Aus dem Rückstand wird die Benzoesäure durch Sublimation abgeschieden. Sie sublimiert sehr leicht zu schönen, Eisblumen ähnlichen Dendriten. Unansehnliche Anflüge werden mit einem Tröpfchen Wasser erwärmt, dabei entsteht ein Kranz von perlmutterglänzenden, sehr schwach polarisierenden Blättchen. Vermeidet man ein grofses Übermafs von Essigsäure und Chromsäure, so kann man die Benzoesäure in dem Probetropfen krystallisieren lassen. Meistens wird sie ohne weiteres Zuthun durch die Schwefelsäure ausgefällt, welche dazu gedient hat, die Reaktion einzuleiten. Sie bildet dann Wedel und Büschel von feinen Nadeln. Gelingt dies nicht, so wird mit Wasser bis zu vollständiger Oxydation erwärmt. Vom Rande des Tropfens aus entstehen dann zierliche strauchähnliche Gebilde, die bis 2 mm lang werden können.

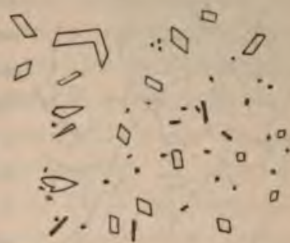


Fig. 45. Benzoesäure, sublimiert. 130 : 1.

38. Salicylaldehyd, $C_6H_4OH \cdot COH$.

a. Ebenso wie Benzaldehyd leicht mit Wasser überzudestillieren, scheidet sich schneller aus dem milchigen Destillat ab (spec. Gew. 1,17). Die Lösung in Wasser wird durch Ferrichlorid violett gefärbt. Diese Reaktion ist recht empfindlich, sie verträgt 40fache Vergröfserung und ist mit Hilfe derselben recht wohl von der schwächeren und später auftretenden Blaufärbung durch beigemengtes Phenol zu unterscheiden. Man berührt zu dem Ende den Probetropfen mit der Spitze eines in das Reagens getauchten Platindrahts und richtet das Augenmerk auf den Rand der sich allmählich ausbreitenden Färbung. Starke Säuren verhindern die Reaktion.

b. Phenylhydrazin bringt in Lösungen von Salicylaldehyd einen Niederschlag hervor, welcher von dem Phenylhydrazon des Benzaldehyds kaum zu unterscheiden ist. Die Krystalle sind um die Hälfte gröfser und von blafsgelber Farbe. Auslöschungswinkel 12°, für Benzaldehyd 42°.

c. Durch Chromsäure wird Salicylaldehyd mit Leichtigkeit zu Salicylsäure oxydiert, die in derselben Weise wie Benzoesäure (36, d)

zur Krystallisation gebracht werden kann. Im mikroskopischen Bilde unterscheidet Salicylsäure sich von Benzoesäure durch die Stäbchenform ihrer viel gröfseren Krystalle, welche wenig Neigung haben, verwickelte Dendriten zu bilden. Auf Sublimate von Salicylsäure läfst sich die Reaktion mit Ferrichlorid anwenden, welches damit dieselbe violette Farbe hervorbringt, wie mit Salicylaldehyd. Diese Reaktion unterscheidet Salicylsäure von Benzoesäure, aber nicht von Vanillin.[1])



Fig. 46. Salicylsäure, sublimiert. 60:1.

39. Zimtaldehyd, $C_8H_7 \cdot COH$.

a. Mit Wasser weniger leicht überzudestillieren als Benzaldehyd. Das Destillat verbreitet einen starken Geruch nach Zimt. Durch Schütteln mit Wasser verteilt Zimtaldehyd sich zu einer milchigen Flüssigkeit, die lange getrübt bleibt. Gelöst wird nur ein sehr geringer Anteil, dagegen lösen Alkohol und Essigsäure grofse Mengen von Zimtaldehyd. An der Luft verwandelt er sich allmählich in krystallinische Zimtsäure, die bei dem Erhitzen mit Alkalien in Benzoesäure und Essigsäure zerfällt.

b. Phenylhydrazin bringt in Lösungen von Zimtaldehyd auch bei sehr weit getriebener Verdünnung einen feinkrystallinischen Niederschlag hervor, von etwas dunklerer Farbe als in Lösungen von Benzaldehyd und aus Nädelchen bestehend, die nur halb so lang sind. Eine Unterscheidung ist hierauf nicht zu gründen, dagegen kann das abweichende Verhalten zu m-Phenylendiamin für eine erste vorläufige Unterscheidung benutzt werden. Tröpfchen von Zimtaldehyd werden in einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von m-Phenylendiaminchlorhydrat sogleich gelb und trübe und um dieselben ent-

---

[1]) Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, das Glykosid des Salicylalkohols, krystallisiert in farblosen Blättchen, die sich in heifsem Wasser leicht lösen. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet es rote Klumpen, die sich langsam lösen. Kochen mit Salzsäure spaltet harzähnliches weifses Saliretin ab, das sich auf Zusatz von Chromsäure rot färbt. Kocht man mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte, so geht mit den Wasserdämpfen Salicylaldehyd über, durch Phenylhydrazin und mit Ferrichlorid nachzuweisen (37, a, b).

steht eine dunkelgelbe Färbung, welche sich durch Erwärmen oder auf Zusatz von Alkohol über den ganzen Probetropfen verbreitet.

c. Durch Chromsäure und Schwefelsäure wird zunächst die Seitenkette angegriffen, es entstehen Essigsäure und Benzaldehyd, welcher bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels in Benzoesäure übergeht. Handelt es sich um einige Centigramme, so kann die Oxydation in einer kleinen Retorte ausgeführt, und die Essigsäure mit Wasser abdestilliert werden. Für kleine Substanzmengen ist man auf Objektträger angewiesen. Man bringt auf die Probe ein Übermafs von Chromsäure und Schwefelsäure, setzt nach einer halben Minute einen Tropfen Wasser zu, erwärmt und fängt die Dämpfe von Essigsäure in einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf, die an der Unterseite eines zweiten Objektträgers ausgebreitet ist. Ein schmaler Ring von steifem Papier leistet hierbei gute Dienste, die Dämpfe zusammenzuhalten. Zum Nachweis der Essigsäure dient die Reaktion mit Uranyl (T. I, 2, a). Nach Übersättigung mit Ameisensäure wird Uranylnitrat als Reagens zugesetzt. Läfst das Erscheinen der gelben Tetraëder von Natrium-Uranylacetat zu lange auf sich warten, so erwärme man vorsichtig und kurze Zeit eine Stelle am Rande des Tropfens. — Hat man bei dem Abdestillieren der Essigsäure die Erhitzung nicht zu weit getrieben, so befindet sich alle Benzoesäure im Rückstand, und kann aus demselben durch Sublimieren abgeschieden werden (37, d). Sie in der sauren Flüssigkeit krystallisieren zu lassen, ist wegen der grofsen Menge von Chromisulfat nicht anzuraten.

40. Vanillin, $C_6H_3 \cdot COH \cdot OCH_3 \cdot OH$.

a. Farblose Prismen von monoklinem Habitus, mit starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, in Benzen, und sehr leicht löslich in Alkohol. Der Abdampfungsrückstand bleibt geraume Zeit amorph. Vanillin sublimiert leicht, zu Tröpfchen, die durch Zufügen von ein wenig Benzen und Reiben mit einem Platindraht zum Krystallisieren gebracht werden können. Es entstehen hierbei Büschel und Fächer von sehr dünnen Blättchen, die in gewöhnlichem Licht leicht übersehen werden, während sie in polarisiertem Licht stark hervortreten.

b. Phenylhydrazin bewirkt in einer Lösung von Vanillin eine starke pulverige Fällung, die durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol

nicht zu guten Krystallen umzusetzen ist. Mit Salzsäure und β-Naphtylamin entsteht in Lösungen von Vanillin eine starke gelbe Färbung, am besten in der Umgebung von einem Splitter des Reagens wahrzunehmen. Die Reaktionen, welche man mit m-Phenylendiamin und mit Dimethyl-p-Phenylendiamin erhält, sind nicht zu empfehlen

c. Setzt man zu einer Lösung von Vanillin ein wenig Resorcinol und verdünnte Schwefelsäure, so erfolgt bei dem Einengen karminrote Färbung, welche durch Anziehen von Feuchtigkeit verblaſst, durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden kann. Das Reaktionsprodukt liefert mit einem Übermaſs von Alkali eine schön karmoisinrote Lösung.

d. Ferrichlorid färbt wässerige Lösungen von Vanillin blau oder blaugrün; diese Färbung ist für mikroskopische Wahrnehmung nicht sonderlich geeignet. Erwärmt man nach Zusatz von Ferrichlorid bis zum Aufkochen, so erfolgt, auch bei recht starker Verdünnung, Ausscheidung von Dehydro-Divanillin, $C_{12}H_4(COH \cdot OCH_3 \cdot OH)_2$, in farblosen Nadeln (20—40 μ), aus weniger verdünnten Lösungen in Büscheln und Sternchen (150—200 μ). Sie sind in Wasser und in verdünnter Salzsäure fast unlöslich und haften am Glase. Nach flüchtigem Auswaschen kann die vorhergehende Reaktion (40, c) auf dieselben angewendet werden. Nimmt man hierbei nicht mehr Schwefelsäure als nötig ist die Reaktion einzuleiten, so bleibt die Form der Nadeln erhalten und die rote Farbe verblaſst nicht nach dem Erkalten. —

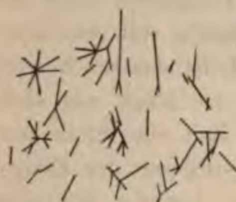


Fig. 47. Dehydro-Divanillin. 60:1.

Anhangsweise mögen hier einige Reaktionen des Coniferins ($C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$) eine Stelle finden. Es löst sich schwer in kaltem, sehr viel leichter in siedendem Wasser. Unter dem Erkalten krystallisiert es in dichten Büscheln feiner seidenglänzender Nadeln, in derselben Weise wie Brucin dies bei der Fällung saurer Lösungen mit Alkalikarbonat thut. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht mit dunkelvioletter Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung blaugraue Flocken ab. Zusatz von Phenol steigert die Empfindlichkeit der Reaktion mit Schwefelsäure, die Färbung ist alsdann fast rein blau, durch Erwärmen geht sie in Rot über. Von verdünnten Lösungen erhält man diese Färbungen durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure, man setze alsdann gegen Ende des Abdampfens

statt des Phenols ein wenig α-Naphtol zu, welches ebenfalls eine blaue Färbung hervorbringt. Zum Teil kommen diese Farbenreaktionen auf Rechnung von Traubenzucker, welcher mit Phenol oder α-Naphtol und Schwefelsäure derartige Färbungen hervorbringt. Will man möglichst sicher gehen, so lasse man das Naphtol weg; bei umsichtigem Einengen erhält man auch ohne dasselbe von stark verdünnten Lösungen recht auffallende Färbung. Unterwirft man Coniferin der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und macht dabei von Zeit zu Zeit kleine Zusätze von Chromsäure, so geht mit dem Wasser Vanillin über, welches aus dem Destillat als Dehydro-Divanillin abgeschieden werden kann. Läfst man auf eine Lösung von Coniferin Ferrichlorid und Salzsäure einwirken, so erscheint die blaue Farbenreaktion des Vanillins, und nach dem Aufkochen ein Niederschlag, der aber zu sehr durch Zersetzungsprodukte von Glukose verunreinigt ist, um mehr als Krystallanfänge zu zeigen. —

41. Furfural, $C_4H_3O \cdot COH$.

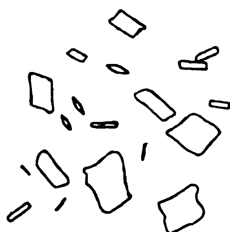
a. Löst sich ziemlich leicht in 12 T. Wasser. Bei der Destillation verdünnter Lösungen häuft das Furfural sich in der ersten Hälfte des Destillats an. An der Luft bräunt es sich, durch Erwärmen mit Chromsäure und mit leicht reducierbaren Metalloxyden wird es zu Brenzschleimsäure oxydiert.

b. Wird eine Lösung von Furfural in Wasser mit einem Übermafs von Ammoniak versetzt, so entsteht eine fein pulverige Trübung und nach einigen Minuten bilden sich Nadeln und kleine Büschel (150—300 μ) von Furfuramid, $(C_4H_3O \cdot CH)_3N_2$, die sich auf Kosten der Trübung vergröfsern und vermehren. Man kann ihr Wachstum durch Zusatz von Ammoniak und ein wenig Alkohol beschleunigen. Die Reaktion ist charakteristisch, aber in stark verdünnten Lösungen träge.


Fig. 48. Furfuramid. 130:1.

c. Von ungleich schnellerem Verlauf und sehr empfindlich ist die Fällung mit Phenylhydrazin. Die Lösung in Salzsäure reagiert nicht, auf Zusatz von Natriumacetat erfolgt sogleich ein Niederschlag von Tröpfchen, die sich schnell zu Stäbchen und schwach umrandeten viereckigen Täfelchen (40—60 μ) umbilden. Die letzteren sind meistens unvollkommen entwickelt, mit gezackten

und ausgefransten Rändern, zwischen gekreuzten Nicols besonders gut wahrzunehmen. Ihr Ansehen ist recht charakteristisch, überdies haften sie am Glase, so daſs sie durch Abwaschen mit verdünnter Essigsäure und Absaugen mit Filtrierpapier für weitere Untersuchung gereinigt werden können. Ammoniak läſst sie unverändert. Von Salzsäure werden sie gelöst, mit Salzsäure und β-Naphtylamin erfolgt gelbe Färbung und bei dem Erwärmen, zumal mit Zusatz von Essigsäure, Bildung eines hochroten Kondensationsproduktes.


Fig. 49. Furfural-Phenylhydrazon. 130:1.

d. Mit Anilin und Essigsäure, besser noch mit Xylidin und Essigsäure, giebt Furfural eine hochrote Färbung. Die Reaktion ist nicht für verdünnte Lösungen geeignet. Solche Lösungen werden, wenn man nicht Phenylhydrazin anwenden will, mit Salzsäure versetzt und ein Splitter β-Naphtylamin hinzugefügt. Um denselben entsteht bei Anwesenheit von Furfural eine dunkelgelbe Färbung. Konzentrierte Lösungen färben sich gleichmäſsig dunkelgelb, und bei vorsichtigem Neutralisieren scheiden sich Fächer und Sterne von langen goldgelben Nadeln aus, die an der Luft mennigrot werden und allmählich bleichen.

e. Pyrrol bewirkt in ziemlich verdünnten Lösungen von Furfural, wenn Salzsäure zugefügt wird, eine schmutzig grüne Trübung, in welcher auf Zusatz von viel Salzsäure rote Flecke entstehen.

Mikrochemische Analyse

organischer Verbindungen.

Heft II.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

der wichtigsten organischen Verbindungen

von

H. Behrens,
Professor an der Polytechnischen Schule zu Delft.

Zweites Heft.
(Die wichtigsten Faserstoffe.)

Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck.

Hamburg und **Leipzig.**
Verlag von Leopold Voss.
1896.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.

Inhaltsangabe.

Erster Abschnitt.

Mikroskopische und mikrochemische Kennzeichen der Faserstoffe.

I. Methode und Hilfsmittel der Untersuchung.

Dritter Abschnitt.

Mikrochemische Untersuchung von Papier.

I. Aufsuchung der Aschenbestandteile.

II. Untersuchung der Leimung und Färbung.

III. Untersuchung in auffallendem Licht.

IV. Zerfaserung des Papiers.

V. Untersuchung der Papierfasern.

A. Gruppenteilung mittelst Jodpräparaten.

Erster Abschnitt.

Mikroskopische und mikrochemische Kennzeichen der Faserstoffe.

I. Methode und Hilfsmittel.

1. Zweck und allgemeine Methode. Die vorliegende Arbeit soll eine Erweiterung des üblichen Prüfungsverfahrens für Papier- und Gewebefasern anbahnen. Diesem Verfahren, welches als das botanisch-mikroskopische bezeichnet werden mag, kann ein physikalisch-chemisches gegenüber gestellt werden, von welchem erst schwache Anfänge vorhanden sind, während das übliche Verfahren auf der breiten Grundlage der botanischen Histologie fuſst, und zumal in dem letzten Jahrzehnt durch die Bemühungen der Charlottenburger Anstalt für Papierprüfung so weit ausgearbeitet worden ist, daſs seine Zuverlässigkeit wenig zu wünschen übrig läſst. Denselben Grad von Zuverlässigkeit mit minder Aufwand von Zeit und Arbeit durch umfassende Anwendung physikalischer und chemischer Hilfsmittel zu erreichen, hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

Bei dem Studium der Mikrochemie von Faserstoffen wurden nachstehende Werke zu Rate gezogen: H. Schacht, Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe. Berlin 1853; J. Wiesner, Technische Mikroskopie. Wien 1867; J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig 1873; R. Schlesinger, Die mikroskopische und mikrochemische Untersuchung der Textilfasern (in der französischen Übersetzung von L. Gautier: Examen microscopique et microchimique des fibres textiles. Paris 1875); F. v. Höhnel, Die Mikroskopie der

technisch verwendeten Faserstoffe. Wien 1887; W. Herzberg, Papierprüfung. Berlin 1887. — Die Ausbeute an mikrochemischen Reaktionen war recht klein. Die Verfasser der genannten Werke folgen alle dem von dem Botaniker Schacht gewiesenen Wege: sie stellen die morphologisch-anatomischen Kennzeichen obenan, und einzelne derselben (Wiesner, Herzberg) erklären grundsätzlich, dafs die Anwendung von Reagenzien für die Unterscheidung von Faserstoffen keinen Nutzen bringen könne.[1]) In Wirklichkeit machen sie von Reagenzien mehr Anwendung, als man nach solch einem Ausspruch erwarten sollte. Wiesner benutzt Lösungsmittel zur Unterscheidung von gebleichtem Flachs und gebleichter Baumwolle; Schlesinger und Höhnel gründen ihre Gruppenteilung auf das Verhalten der Fasern zu Alkalien und zu Chlorzink-Jodlösung; der erstere wendet daneben in beträchtlichem Umfange Kupferoxydammoniak an, und bei beiden findet man auch einen Anlauf zur Verwendung optischer Hilfsmittel. Schlesinger sagt von dem Polarisationsapparat, derselbe sei für die Untersuchung von Fasern zu entbehren, aber doch sehr nützlich.

Es bedarf nur einer kurzen Durchsicht der von Schlesinger gegebenen analytischen Tabellen[2]) und der entsprechenden Zusammenstellungen bei Höhnel, um die Überzeugung zu gewinnen, dafs weiter nach chemischen und physikalischen Kennzeichen gesucht werden mufs. In der dritten Übersicht von Höhnel, welche zum täglichen Gebrauch bei der Unterscheidung von Gewebefasern dienen soll, trifft man mehrfach eine solche Häufung morphologischer und anatomischer Einzelheiten, dafs nur ein geübter botanischer Mikroskopiker sich zurechtfinden kann. Dem entsprechend ist die botanisch-mikroskopische

---

[1]) Wiesner, Rohstoffe, S. 300: In betreff der Verwertung chemischer Reagenzien in der Erkennung der Fasern möchte ich bemerken, dafs diese für die Erkennung der rohen Fasern sehr wenig, für die gebleichten nichts leisten, da erstere im chemischen Verhalten sehr nahe, letztere hingegen völlig miteinander übereinstimmen, nämlich alle chemisch reine Cellulose sind. — Statt „Verhalten“ ist zu lesen: Zusammensetzung, und dann könnte man ebensogut behaupten, dafs gehärteter und ausgeglühter Stahl, hartgezogenes und geglühtes Messing einerlei Verhalten zeigen müsste, wofern die Stücke von einem Stab oder Draht genommen sind, weil sie dann völlig übereinstimmende Zusammensetzung haben müssen.

[2]) Verlockend durch Kürze und übersichtliche Anordnung, aber mit Vorsicht zu brauchen, weil einzelne Widersprüche und Unklarheiten im Ausdruck unterlaufen.

Methode fast nur an technischen Versuchsanstalten in Gebrauch, wo mit Hilfe derselben, vor allem auf dem Gebiet der Papierprüfung, viel geleistet worden ist. Unter Technikern und Kaufleuten sind andere Prüfungsmethoden in Anwendung (Ölprobe, Schwefelsäureprobe, Färbungsproben für Erkennung von Holzschliff), die als physikalisch-chemische zusammengefasst werden können. Dieser Zweiteilung muſs ein Ende gemacht werden.

Durch Anwendung des Mikroskops läſst sich die Tragweite und Genauigkeit der physikalisch-chemischen Methode so weit vermehren, daſs dieselbe gleichberechtigt neben der botanischen auftreten kann. Alsdann wird aber ein kombiniertes Prüfungsverfahren aufgestellt werden können, von welchem es möglich scheint, daſs es sich in weiterem Kreise verbreiten, und dann sicherlich von groſsem Nutzen sein wird.

Der vorwiegend chemischen Richtung dieser Schrift und der Beschränkung auf eine grundlegende Arbeit entsprechend, ist der beschreibende, botanisch-mikroskopische Abschnitt knapp gehalten. Im Interesse der Gemeinverständlichkeit sind durchgängig Handelsnamen gebraucht, und nur wo es für die Deutlichkeit nötig schien, die meistens recht umständlichen wissenschaftlichen Benennungen der Substanzen beigefügt. Um an Zeit und an Apparat für die Untersuchung zu sparen, ist derselbe Weg gewählt, wie in der Anleitung zur mikrochemischen Analyse anorganischer Verbindungen. Wie dort ist auch hier an Stelle mikroskopischer Untersuchung, der Besichtigung von Formeinzelheiten und mikroskopischer Messung in erster Reihe mikrochemische Untersuchung zur Anwendung gebracht. Wohl bleibt hier den formellen Kennzeichen das letzte Wort, aber zuerst kommen Färbungsmittel zur Verwendung, durch welche das Gemenge von Faserstoffen in verschieden gefärbte, auf den ersten Blick auseinander fallende Gruppen von je zwei oder drei Arten zerlegt wird, welche mit Hilfe von polarisiertem Licht noch weiter geteilt werden können. Es liegt auf der Hand, daſs durch dieses Verfahren das Suchen und noch mehr das Zählen von Fasern einer bestimmten Art auſserordentlich erleichtert und abgekürzt wird. Dabei sollen die Reaktionen so gewählt werden, daſs mit Hilfe derselben Dauerpräparate herzustellen sind, welche ohne Bedenken verschickt werden können, und vor grellem Licht geschützt, nach Monaten noch dasselbe Bild liefern, wie unmittelbar nach der Herstellung.

An Material bedarf man für qualitative Prüfungen sehr wenig. Von Papier ist gewöhnlich ein Quadratcentimeter ausreichend, von Gespinst ein Fädchen von 2—3 mm. Für so kleine Mengen bedarf es keiner Schalen und Kochkolben und hiermit fällt auch das Bedürfnis eines besonderen Arbeitstisches oder gar eines besonderen Laborierzimmers weg. Was an Raum nötig ist, beschränkt sich auf eine Tischecke, auf welcher ein Mikroskop, ein Reagentienkästchen, ein kleiner Gasbrenner und ein halbes Dutzend Objektträger einen vor Staub und Zugwind geschützten Platz finden hönnen.

Apparat.

2. Das Mikroskop. Für die Untersuchung von Papierfasern werden nach dem Vorgang der Charlottenburger Versuchsanstalt ziemlich starke Vergröfserungen angewendet (bis 350 fache). Für mikrochemische Versuche reicht man mit weniger aus: Die meisten Farbenreaktionen sind mit 50 facher Vergröfserung zu beobachten, für die Wahrnehmung der Runzelung auf Wollfasern und der Tüpfel auf grösseren Holzzellen genügt 100 fache Vergröfserung und nur in ganz vereinzelten Fällen wird man versucht sein über 200 fache Vergröfserung hinauszugehen. Mikroskope, welche diesen Anforderungen entsprechen, sind für mäfsigen Preis zu erhalten. Das Mikroskop 7 b des Preisverzeichnisses der Firma W. & H. Seibert in Wetzlar, welches zu 100 Mk. angesetzt ist, giebt Vergröfserungen von 70 bis 610. Vollständiger ausgestattet, mit Okularmikrometer, mit Bewegung durch Triebknopf statt der groben Einstellung aus freier Hand und mit Zugabe eines Objektivrevolvers und eines einfachen Zeichenapparates würde das Instrument auf 157,5 Mk. zu stehen kommen. Bescheidenen Ansprüchen kann das Instrument 8 b genügen, mit Vergröfserungen von 40 bis 180, welches für 48 Mk. geliefert wird. Durch Hinzufügung eines Mikrometerokulars (Ok. 3) liefse sich die Brauchbarkeit des Instrumentes erheblich vermehren, der Preis stellt sich alsdann auf Mk. 60.

3. Polarisations- und Zeichenapparat. Mit Instrumenten dieser Art ist der Beobachter auf formelle Kennzeichen und auf Farbenreaktionen angewiesen, Polarisationserscheinungen bleiben unbeachtet. Dieselben sind aber für schnelle Unterscheidung von Faserstoffen so wertvoll, dafs jedem, der sich häufig mit derartigen Aufgaben zu befassen hat, die Anschaffung eines Polarisationsmikroskops

anzuraten ist, obgleich der Preis durch die Zugabe von zwei Nicols und von einem drehbaren Objekttisch um ein Beträchtliches erhöht wird. Das Instrument, welches für mikrochemische Analyse anorganischer Verbindungen empfohlen ist (Nr. 12 des Seibertschen Preisverzeichnisses, Vergröfserung 40 bis 300, Preis 150 Mk.), ist bei bescheidenen Ansprüchen auch für die Prüfung von Geweben und von Papier zu verwenden; reichlicher ausgestattet, mit Trieb, drei Okularen, drei Objektiven (Vergröfserung 40—900) und Zeichenapparat kostet es Mk. 231,5. Der Zeichenapparat kann bisweilen wertvolle Dienste leisten zur Beglaubigung von Beobachtungen und zur Ausgleichung von Meinungsverschiedenheiten. Er wird auf das Okularende des Mikroskoprohrs geschoben und so gedreht, dafs man durch die kleine Öffnung in dem Spiegelkästchen ein möglichst grofses Stück des mikroskopischen Bildes übersieht, während das andere Ende des Kästchens, rechts neben dem Mikroskoprohr, gleichzeitig ein Spiegelbild des Zeichenpapiers und der Bleistiftspitze liefert. Die Beleuchtung wird durch Herunterschieben der Blende oder Beleuchtungslinse so geregelt, dafs beide Bilder gleiche Helligkeit haben. Zeichnet man Abends so ist dies leicht durch Verschiebung der Lampe zu erreichen. Man achte darauf, dafs während des Zeichnens keine Verschiebung des Papiers und keine irgend erhebliche Änderung der Einstellung des Mikroskops stattfinde, weil es recht mühsam ist, Bild und Zeichnung wieder zur Deckung zu bringen. Die Umrifslinien sind möglichst sauber nachzuziehen, mit Beachtung ihrer wechselnden Breite und Schwärze, dann werden die stärksten Schattenlinien eingetragen und was jetzt noch in der Zeichnung gewünscht wird, ohne Zeichenapparat ausgeführt, weil derselbe für das Eintragen leichter Schattierungen wenig Nutzen bringt.

Dünne Gipsplättchen, für das Einlegen zwischen Okular und Okularnicol mit Kanadabalsam zwischen runde Deckgläschen gekittet, werden bei der Untersuchung von polarisierenden Krystallen oft zum Hervorbringen von Additions- und Subtraktionsfarben benutzt. Bei der Untersuchung von Fasern kommen sie seltener zur Anwendung; hin und wieder können sie gute Dienste leisten, um die relative Stärke der Doppelbrechung festzustellen. Mit zwei Plättchen (Weiss und Rot erster Ordnung) wird man unter allen Umständen ausreichen.

4. Hilfsmittel zur Anfertigung von Präparaten. Von anderen Hilfsmitteln sind vor allem Objektträger und Präpariernadeln

zu nennen. Die Objektträger müssen aus dünnem Glase (höchstens 1 mm dick) geschnitten sein, um ohne zu zerspringen häufiges Erhitzen aushalten zu können. Man kann das gewöhnliche Format, von 70 mm Länge nehmen, und nach Bedarf durch einen Feilstrich und Zerbrechen halbieren. Wer viel mit Chlorzinkjodlösung arbeitet, mufs sich mit Präpariernadeln von hartgezogenem Platindraht versehen; für die anderen weiter unten zu besprechenden Färbungsmittel sind diese teuren und wenig dauerhaften Nadeln nicht nötig. Man nehme Stahlnadeln, Nähnadeln von mittlerer Stärke, in Hefte von Bleistiftstärke eingetrieben. Zum Übertragen von Reagentien auf die Proben dienen Glasstäbchen von 1—1,5 mm Dicke, oder statt derselben Stückchen Platindraht von 1 mm Dicke und 25 mm Länge, wie die Präpariernadeln in Hefte gefafst. Patent-Nadelhalter, mit verschraubbarer Klemmung, nach Art der Taschenbleistifte, sind hierfür zu empfehlen.

Zum Aufnehmen kurzer Fädchen und bei dem Auflegen von Deckgläsern braucht man eine Pinzette mit dünnen aber doch steifen Spitzen.

Deckgläser dienen hauptsächlich zur Anfertigung von Dauerpräparaten. Hierfür wird man sich mit Gläschen von 10—12 mm begnügen, umsomehr, als Deckgläser von grofsem Format bei dem Putzen viele Mühe machen. Das Putzen wird erleichtert, wenn man die Deckgläser auf dünnes Handschuhleder legt, welches, die glatte Seite nach oben gekehrt, auf Holz oder Pappe geleimt ist. Sie haften so fest an dem Leder, dafs Rutschen und Zerbrechen kaum noch vorkommt. Das Putzen geschieht mit einem Streifen Filtrierpapier, welchen man unter leichtem Druck, flach anliegend und stets in derselben Richtung über das Glas zieht. Bleiben nach einigen Strichen noch Flecke, so haucht man das Glas zwischendurch an. Nach dem Putzen wird es mit der Pinzette gefafst und mit einem weichen Pinsel abgestäubt.[1])

Für destilliertes Wasser braucht man ein Tropfglas, welches

[1]) Zur Anfertigung von Dauerpräparaten bedarf man noch Kanadabalsam, Terpentinöl und Benzen. Kanadabalsam und Lösungen desselben werden am besten in Flaschen mit aufgeschliffener Kappe bewahrt, in welchen sich ein Glasstäbchen oder Eisendraht von 1,5—2 mm Dicke befindet. Man achte darauf, bei dem Herausziehen den Rand der Flasche nicht zu verschmieren. Das Ankleben der Kappe läfst sich übrigens durch Vaselin vermindern.

kleine Tropfen giebt, die sich auf dem Objektträger über eine Kreisfläche von 5—6 mm Durchmesser ausbreiten. Recht zweckmäfsig sind Tropfgläser mit eingeschliffener Pipette und Kautschukkappe.

Zum Auskochen und Auswaschen gröfserer Proben hat man einige Reagierröhren und einige Uhrgläser von 30—40 mm Durchmesser nötig; zum Absaugen der Reagentien und des Waschwassers von den Proben Streifen von dickem Filtrierpapier, am zweckmäfsigsten 12—15 mm breit, und auf halber Breite umgeknifft.

Als Wärmequelle dient am besten ein Gasflämmchen, aus runder Öffnung brennend, dem man eine Höhe von 7—10 mm giebt. Da für das Veraschen von Papier eine gröfsere blaue Flamme wünschenswert ist, empfiehlt sich die Anschaffung eines kleinen Bunsenbrenners mit regulierbarer Sparflamme (Nr. 1258 des Preisverzeichnisses von Dr. R. Muencke, Berlin, Preis 6 Mk.). Wo kein Gas zur Verfügung steht, kann man sich für ein leuchtendes Flämmchen mit einem Nachtlicht, für die Fälle, wo man eine blaue Flamme nötig hat, mit einer Spirituslampe helfen.

Zur Aufbewahrung der Reagentien, der Nadeln und Glasstäbchen dient ein Kästchen derselben Art, wie es in der Anleitung zur mikrochemischen Analyse anorganischer Verbindungen beschrieben und abgebildet ist. Dasselbe kann Präparatengläser von 3 bis 5 cm^3 Inhalt aufnehmen; unter den Fläschchen befindet sich ein Schubfach für kleine Gerätschaften.

Reagentien.

5. Lösungs- und Fällungsmittel.

1. Destilliertes Wasser wird zum täglichen Gebrauch in dem bereits erwähnten Tropfglase bewahrt. Man braucht ziemlich viel davon und hat sich deshalb auf eine Vorratsflasche von etwa 500 cm^3 einzurichten.

2. Alkohol, zum Entfetten und zum Ausziehen schwerlöslicher Farbstoffe.

3. Konzentrierte Schwefelsäure, selten und nur in kleiner Menge gebraucht; in einem Fläschchen mit gut schliefsendem Glasstopfen zu bewahren.

4. Salpetersäure, spezif. Gew. 1,4, wird öfter, aber auch nur in kleiner Menge zur Zerstörung von Farbstoffen und zur Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fasern angewendet. Ebenso wie 3 zu bewahren.

5. Konzentrierte Salzsäure bedarf besonders guten Verschlusses, wenn sie nicht durch ihre Dämpfe lästig werden soll. Man bringe ein wenig Vaselin an den gut eingeschliffenen Stopfen. Salzsäure dient in kleinen Mengen zum Ausziehen und mit metallischem Zinn zum Reduzieren von Farbstoffen.

6. Konzentrierte Essigsäure (Eisessig) kommt öfter in Anwendung, als Lösungsmittel für mehrere Farbstoffe und um Flüssigkeiten eine schwachsaure Reaktion zu erteilen.

7. Ätzende Alkalien finden Anwendung zur Zerstörung tierischer Fasern, zur Zerlegung von Pflanzenfasern in einzelne Zellen und bei der Untersuchung von Papierasche. Sie sind schwierig zu bewahren, am besten in Fläschchen mit Kautschukstopfen.

8. Wichtiger ist Natriumkarbonat. Es dient zur Reinigung der Proben durch Auskochen mit einer zehnprozentigen Lösung des Reagens, ferner ist es unentbehrlich, wenn man mit Benzidinfarbstoffen arbeiten will. Man bewahrt es als Pulver.

9. Ammoniakflüssigkeit, in einem gut schliessenden Fläschchen zu bewahren. Es dient zum Ausziehen von Farbstoffen, wobei verschiedene Faserstoffe charakteristische Abweichungen in ihrem Verhalten zeigen.

10. Natriumacetat wird angewendet, die Wirkung starker Säuren abzuschwächen. In Pulverform zu bewahren.

11. Natriumsulfat ist ein häufig angewendetes Fällungsmittel bei dem Färben mit Benzidinfarbstoffen.

12. Zinnsalz (Stannochlorid), oder für gelegentlichen Gebrauch ein Streifen gewalztes Zinn von 1,5 mm Dicke, als Reduktionsmittel für viele Farbstoffe.

13, 14. Bei der Untersuchung von Papierasche kommen in Anwendung: Cäsiumchlorid, als Reagens auf Aluminium (daneben die bekannte Lötrohrreaktion mit Kobaltnitrat), und Fluorammonium, zum Aufsuchen von Kieselsäure. Fluorammonium ist in einem paraffinierten Fläschchen, besser in einem von Dr. R. Muencke zu beziehenden Ebonitbüchschen zu bewahren. Zum Arbeiten mit demselben dienen Plättchen oder Schälchen von durchsichtigem Celluloid, ebenda zu beziehen.

6. Färbungsmittel.

16. Chlorzinkjodlösung, das bis jetzt am meisten gebrauchte Reagens für die Unterscheidung von Faserstoffen. In einem gut

schliefsenden Fläschchen zu bewahren. Die Bereitung des Reagens soll unter § 37 besprochen werden.

16, 17, 18. Die salzsauren Salze von β-Naphtylamin, von m-Phenylendiamin und von Dimethyl-p-Phenylendiamin sind vortreffliche Reagentien für Holzschliff und Jute. Von dem zuletzt genannten Reagens ist das Sulfat vorzuziehen. In Pulverform zu bewahren.

19—30. Teerfarben.[1])

19. Malachitgrün, färbt Wolle, Seide, Jute und Holz.

20, 21. Methylenblau und Safranin können zur Unterscheidung von Flachs und Baumwolle dienen.

22. Naphtolgelb S, spezifisches Färbungsmittel für Wolle.

23, 24, 25. Orange II, Orange IV, Croceïnscharlach 7 BN, färben Wolle und verholzte Pflanzenfasern.

26—30. Chrysophenin, Benzobraun B, Diazobraun G, Kongo oder Kongo Rubin, Benzoazurin sind Färbungsmittel für gebleichte Pflanzenfasern. Für besondere Reaktionen: Brillantpurpurin R, Benzopurpurin 10 B.

II. Kurze Beschreibung der wichtigsten Faserstoffe.

A. Gespinstfasern.

7. Einteilung. Nach Herkunft, mikroskopischer Beschaffenheit und chemischem Verhalten besteht ein durchgreifender Unterschied zwischen tierischen und pflanzlichen Fasern. Die tierischen Fasern zerfallen weiter in die zwei Gruppen der Tierhaare (Wolle, Pelzhaare) und der Seiden. Die Pflanzenfasern werden nach ihrer Herkunft in Pflanzenhaare (Baumwolle, Pflanzenseide u. dergl.) und Bastfasern (Flachs, Jute u. s. w.) eingeteilt. Dem Techniker liegt es nahe, nach der Verwendung einzuteilen in feine und grobe Fasern (Cocos, Piassava). Daneben besteht noch ein technisch wichtiger Unterschied in der ungleichen Bleichbarkeit, der u. a. stark bei Flachs und Hanf hervortritt.

Auf den folgenden Seiten soll eine kurzgefafste Beschreibung

---

[1]) Die Namen beziehen sich auf Farben der Elberfelder Fabrik (vorm. F. Bayer & Co. Das chem.-techn. Bureau des Herrn P. Ferman, Elandsgr. 8, Amsterdam, ist bereit, Anfragen um Farben, ausprobierte Lösungen von Färbungsmitteln und Vergleichspräparate entgegen zu nehmen.

des mikroskopischen Bildes der wichtigsten Faserstoffe gegeben werden; für ausführliche Angaben, zumal über seltener vorkommende Faserstoffe sind die im Eingange angeführten Werke von Höhnel und Wiesner nachzusehen.

8. Wolle und andere tierische Haare. Die meisten tierischen Haare haben ein recht auffallendes und charakteristisches schuppiges oder quer gerunzeltes Gefüge, welches vielfach irrtümlicherweise als ein besonderes Kennzeichen für Wolle angesehen wird. Ebensowenig kann die Kräuselung als untrügliches Merkmal von Wolle gelten.

Man unterscheidet gekräuseltes Wollhaar, meist ohne Markcylinder (Fig. 1, w) und wenig gekräuseltes Grannenhaar (Fig. 1, g), oft doppelt so dick und mit Markcylinder versehen. Es giebt Sorten von Schafwolle, welche ausschliefslich aus Haaren der letzteren Art bestehen, wie die New-Leicesterwolle, 10–20 cm lang, 30—70 μ dick, die feinste Abart fast markfrei und nur 30—50 μ messend. Die Schuppen zahlreich, nach Art von Dachziegeln angeordnet. Merinowolle besteht aus dünnen, markfreien stark gekräuselten Wollhaaren (12—37 μ), mit cylindrischen oder halbcylindrischen Schuppen. Hierher gehören auch die Rambouilletwolle, die Imperialwolle und die sehr feine sächsische Elektoralwolle. Gewöhnliche Landwollen führen beiderlei Arten von Haaren, die Grannenhaare steif und schlicht, bis 100 μ dick, mit starkem Markcylinder (30 μ) und 10 bis 15 Schuppen auf dem Umfang (schon bei 30 facher Vergrösserung wahrzunehmen); die kürzeren Wollhaare (5—7 cm) kraus, halb so dick, mit 1—3 querlaufenden Schuppen auf dem Umfang.

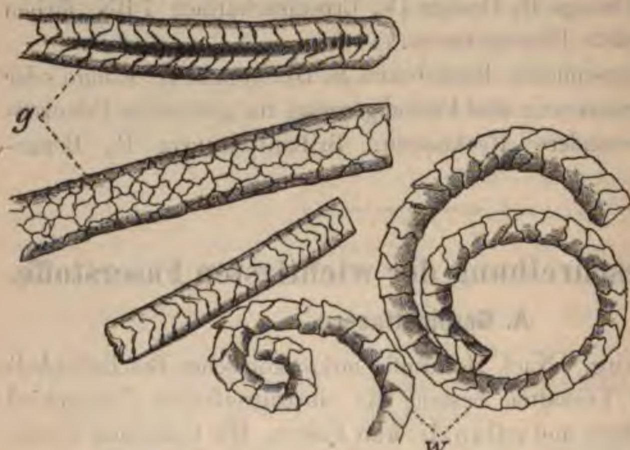


Fig. 1. Wolle. g Grannenhaare, w Wollhaare. 130 : 1.

Das Haar ist auf eine lange Strecke cylindrisch; am einen Ende

zugespitzt (Lammwolle), oder abgerieben und zerfasert, am anderen Ende abgeschnitten (Wollschur), oder mit Haarzwiebel versehen (Raufwolle). Die Farbe von Rohwolle ist meistens ein blasses schmutziges Gelb; durch Ausziehen mit Seife und warmem Wasser und nachträgliche Behandlung mit schwefliger Säure kann solche Wolle fast völlig gebleicht werden. Heidschnuckenwolle ist dunkelbraun und läſst sich durch die genannten Mittel nicht bleichen. Der Farbstoff findet sich in Gestalt von dunklen Körnern in den Fasern und Markzellen, während künstliche Färbung gleichmäſsig über das Haar verbreitet ist.

Ziegenhaar ist kürzer (4—10 cm), an der Basis stark verdickt (bis 100 μ), mit weitem Markcylinder (50—80 μ), stark geschuppt, schlicht oder wellig.

Haar von Angoraziegen (Mohairwolle). Fast schlicht, 12 bis 20 cm lang, 30—50 μ dick, markfrei. Schuppen dachziegelförmig, feingezähnt. Charakteristisch ist die grobe Faserung, mit regelmäſsig verteilten Längsspalten.

Kaschmirwolle, Thibetwolle. Grob gekraustes markfreies Wollhaar einer Ziegenart. Länge 7 cm, Dicke 13—26 μ. Schuppen und Faserung ähnlich wie bei Mohairwolle.

Alpaka, meistens farbig, grau, braun, rotbraun. Wollhaare und Grannenhaare, erstere 10—15 cm lang, 15—20 μ dick, Schuppen wie an Merinowolle, die Grannenhaare kürzer (5—6 cm), 60 μ dick, mit auffallend weitem Markcylinder (45—50 μ), doch kommen auch lange Grannenhaare (bis 30 cm), mit engem Markcylinder vor. Die Haare anderer Kamelziegen (Lama, Vicuña) sind von ähnlicher Beschaffenheit. Sie sind selten geworden; was unter dem Namen Vicognewolle im Handel vorkommt, ist meistens ein Gemenge von Schafwolle mit Baumwolle.

Kamelhaare. Wollhaare 10 cm lang, 10—16 μ dick, lang cylindrisch geschuppt, markfrei, gekräuselt, gelb oder hellbraun. Grannenhaare 5—6 cm lang, 70—80 μ dick, dunkelbraun oder schwarz, Kuhhaaren ähnlich.

Kuhhaar. Vorherrschend Grannenhaare, 5—10 cm lang, 75 bis 130 μ dick, mit weitem Markcylinder (bis 80 μ). Schuppen fast cylindrisch, dicht gereiht. Das Wollhaar ist kurz (1—4 cm) und dünn (20 μ), gewöhnlich markfrei. Die meisten Haare zeigen eingetrocknete Haarzwiebeln.

9. Seide. Echte Seide, von Bombyx mori, besteht aus langen, stark glänzenden cylindrischen Fasern. Rohseide ist blafsgelb, die Farbe ist jedoch nicht gleichmäfsig in den Fasern verbreitet, sondern ist einer Hüllschicht von Seidenleim (Sericin) eigen, durch welche die Fasern paarweise verklebt sind. Der Seidenleim ist in feuchtem Zustande klebrig, in trockenem Zustande spröde, infolge davon ist Rohseide manchmal durch anhaftende Körnchen und mikroskopische Fäserchen verunreinigt und zeigt Querrisse, die im mikroskopischen Bilde als scharfgezogene dunkle Linien erscheinen. Durch Kochen mit Seifenwasser (Entschälen) wird die Rohseide in einzelne Fasern von Fibroïn zerlegt, die durch schweflige Säure völlig gebleicht werden können. Die Fasern von gebleichter Seide sind glatt und ohne sichtbare Struktur, in stark lichtbrechenden Flüssigkeiten farblos und glasähnlich durchsichtig. Ihr Durchmesser beträgt 8—24 μ, er bleibt auf lange Strecken unverändert. Der Querschnitt ist nicht immer kreisförmig; Fasern mit gerundet dreiseitigem Querschnitt kommen vielfach in Floretseide vor.


Fig. 2. Echte Seide (Bomb. mori). 130:1.

Andere Seidenarten unterscheiden sich von echter Seide durch abgeplattete bandähnliche Form und gröfsere Breite der Fasern.

Senegalseide, von Bombyx Faidherbii, gröfste Breite 30—35 μ.

Ailanthusseide, von Attacus Cynthia, 40—50 μ.

Yamamaïseide, von Antherea Yamamaya, 40—50 μ. Querschnitt keilförmig.

Tussahseide, von Bombyx Selene 50—55 μ, von Bombyx Mylitta 60—65 μ. Querschnitt unregelmäfsig dreieckig, die Breitseite oft durch schräg verlaufende Verdünnungen (Kreuzungsstellen) unregelmäfsig gebändert, was auch an Yamamaiseide häufig


Fig. 3. Chinesische Seide (Shantung Pongees). 130:1.

vorkommt. Mehrere dieser sogenannten wilden Seiden (Yamamai, Tussah) sind dunkler gefärbt als echte Seite, graulich oder bräunlich, und weniger gut zu bleichen.

10. Baumwolle. Die Baumwollenfasern sind glatte einzellige Haargebilde und besitzen als solche eine in Kupferoxydammoniak unlösliche Cuticula. Die Länge der Haare (Stapellänge der Baumwolle) ist am kleinsten an indischen Sorten (1—2,5 cm), am gröfsten an ägyptischen und amerikanischen (3—4 cm), die Breite kann zu 20—40 μ angegeben werden. Es sind dies mittlere Maxima für amerikanische Sorten; neben Fasern von 20 μ finden sich solche von 10 und 12 μ[1]), auch ist die Breite nicht über die ganze Länge eines Baumwollhaars dieselbe, da es sich nach dem freien Ende zuspitzt. Die Haare haben einen centralen Kanal von ansehnlichem Durchmesser (6—12 μ), so dafs die Wandstärke ziemlich klein ausfällt. Die Mehrzahl der Haare ist abgeplattet und in langen Schraubenwindungen um ihre Längsachse gedreht (Fig. 4), doch ist diese Abplattung und korkzieherähnliche Drehung, die jedem Beobachter schon bei 40facher Vergröfserung auffällt, kein untrügliches Kennzeichen für Baumwolle. Fast in jedem Präparat finden sich neben den gewundenen platten Haaren auch schlichte, gleichmäfsig gerundete, welche bei flüchtiger Untersuchung für Flachsfasern gehalten werden können. Besonders zahlreich sind diese trügerischen Fasern in dünnen nordamerikanischen und ägyptischen Sorten. Indessen sind die gewundenen Fasern doch überwiegend und ausschlaggebend für das Verhalten der gesponnenen Baumwolle, deren Fäden stets weniger dicht und von geringerem Zusammenhang sind als Fäden von Flachs und Hanf. Dies kommt sehr deutlich zum Vorschein, wenn man einen Baumwollfaden anbrennt und sogleich die Flamme ausbläst, er erscheint dann pinselförmig ausgespreizt (Probe nach Stöckhardt).


Fig. 4. Baumwolle. 130 : 1.

---

[1]) Eine gute tabellarische Übersicht findet man in dem Werk von Höhnel (Mikroskopie der techn. verwendeten Faserstoffe), S. 25.

Wenn Baumwollfäden durch reichliche Appretur Glätte und Steifigkeit mitgeteilt ist, so genügt kurzes Kochen mit verdünnter Natronlauge um die charakteristische Weichheit und Rauhigkeit zum Vorschein zu bringen. Wolle liefert ebenfalls sperrige Fäden, hat aber ganz andere Oberflächenbeschaffenheit und zeigt ein anderes Verhalten gegen Alkalien und bei dem Verbrennen.

Rohe Baumwolle ist meistens blafs gelblich gefärbt, doch giebt es auch fast weifse Sorten. Zwischen den farbigen Fasern kommen farblose, sehr dünnwandige vor (sogenannte tote Baumwolle), welche, wenn sie in gröfserer Menge zugegen sind, den Wert der Baumwolle herabsetzen. Durch Bleichmittel kann Baumwolle leicht und vollständig entfärbt werden, dabei verliert die Faser die Cuticula auf lange Strecken, so dafs dieselbe an gebleichter Ware fast ganz fehlen kann.

11. Flachs. Die Bastzellen der Flachsfaser haben eine Länge von 2—4 cm und einen maximalen Durchmesser von 15—17 μ. Sie können durch Maceration von Flachsfasern mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oder mit Chromsäure (kaltgesättigte Lösung, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) in ihrem Zusammenhang gelockert und durch vorsichtiges Zerzupfen mit Präpariernadeln vollends voneinander getrennt werden. Bei der ansehnlichen Länge der Zellen hat diese Behandlung für die Unterscheidung von anderen Faserstoffen wenig Bedautung. In den Fasern von gehecheltem Flachs sind viele Zellen aneinander gereiht. Die Länge der Flachsfaser geht bis 1,4 m (ägyptischer Flachs), die Dicke kann bis 200 μ betragen. Die dünnsten Fasern, an welchen die Teilung bis zu einzelnen Zellreihen fortgeschritten ist, messen 15 μ. Der Querschnitt ist rundlich oder polygonal, der centrale Hohlraum viel enger als bei Baumwolle. Abgesehen von Bastparenchym und Holzgewebe, welche ungebleichtem Flachs anhaften, zeigt die Flachsfaser oft eine feine Längsstreifung und eine sehr ins Auge fallende Schräg- und Querstreifung (Verschiebungen) in veränderlichen Abständen, bisweilen ist sie an diesen Stellen auch knotig verdickt (Fig. 5). Es ist damit ebenso bestellt, wie mit der korkzieherähnlichen Drehung der Baumwolle; die Verschiebungen und Knoten kommen nicht an allen



Fig. 5. Flachs. 130 : 1.

Flachsfasern eines Präparates vor, und andererseits werden sie selten ganz vermifst. Glycerin ist ein gutes Mittel um die Schrägstreifen stärker hervortretend zu machen. Recht gute Unterscheidungsmerkmale von Baumwolle kommen bei mechanischer Beschädigung von Flachsfasern zum Vorschein. Durch Quetschung wird sie knotig verbreitert und erhält zahlreiche Längsspalten, durch Zerrung wird sie zu feinen Haaren (Fibrillen) zerrissen, und ebendergleiche sperrige Fibrillen kommen durch starkes Reiben an der Oberfläche der Fasern zum Vorschein, zumal von den Verschiebungen ausgehend (Fig. 13, 14). Diese Zerfaserungserscheinungen sind bei Baumwolle selten, und viel weniger hervortretend als bei Flachs und Hanf. An gehecheltem Flachs sind sie schon recht häufig, die gröfste Bedeutung haben sie für Flachs der zu Papier verarbeitet ist (Fig. 34—38). — Die Farbe von ungebleichtem Flachs kann je nach der Behandlung der Flachsstengel recht verschieden sein, von blafs graulich gelb bis bläulich grau.



Fig. 13. Zerfaserter Flachs. Aus geschöpft. Druckpapier. 130 : 1.

12. Hanf. Die Bastzellen des Hanfs haben eine Länge von 3—5 cm und einen Durchmesser von 15—30 μ. Die Enden der Zellen sind nicht spitzig, wie bei Flachs, sondern gerundet und zeigen nicht selten Anfänge von Gabelung. Um diese charakteristischen Formbestandteile zu Gesicht zu bringen, darf man das Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat nicht zu lange fortsetzen (eine halbe Minute ist meistens ausreichend) und mufs man die Enden der Zellen, welche an den Verschiebungen in kürzere Stücke zerfallen, unter 60—80 facher Vergröfserung suchen, um sie darnach unter stärkerer Vergröfserung zu betrachten.

Weitere unterscheidende Merkmale sind auf Querschnitten zu finden, zu deren Anfertigung man die Fasern mit einer dicken Lösung von 9 Teilen Dextrin und 1 Teil Glycerin zu einem Bündel von

1,5—2 mm Dicke zusammenklebt. Nach dem Trocknen schneidet man mit einem scharfen Rasiermesser möglichst dünne Spänchen, aus denen das Dextrin mit Wasser ausgezogen wird. Querschnitte von Hanfzellen sind rundlich, gewöhnlich sind mehrere (6—10) verwachsen, während die scharfeckig polygonalen Querschnitte von Flachszellen mehr vereinzelt zerstreut zu sein pflegen. Oft ist in Querschnitten von Hanfzellen eine konzentrische Schichtung wahrzunehmen, welche dem Flachs abgeht. Der Hohlraum erscheint in Querschnitten von Flachs als ein gelblicher Punkt, in Querschnitten von Hanf als ein Strich, oft an einem oder beiden Enden gegabelt. — Die Fasern des Hanfs sind sehr lang (Hanf von Algier erreicht eine Länge von 3 m), dabei sind die einzelnen Fasern nicht viel dicker als die von Flachs. Die feste Verwachsung zu Faserbündeln, welche schon bei Besprechung der Querschnitte berührt wurde, macht aber, dafs die Dicke von gehecheltem Hanf im Mittel doppelt so grofs ausfällt als die von gehecheltem Flachs. Von der Streifung, Knotenbildung und von Zerfaserungsprodukten des Hanfs gilt alles was weiter oben bei Flachs über diese Erscheinungen zusammengestellt ist. Hanf ist selten weifs, meistens dunkler von Farbe als ungebleichter Flachs, graulich gelb bis grünlich grau. Er ist schwer zu bleichen, was teils in schwacher Verholzung, teils in dem festen Zusammenhalt der Faserbündel seinen Grund hat.



Fig. 6. Hanf. 130:1.



Fig. 14. Zerfaserter Flachs und Hanf. Aus dickem Zeichenpapier von Schleicher & Schüll. 130:1.

13. Jute. Bastfasern von ostindischen Corchorusarten (kraut-

artigen Tiliaceen), die ebenso lang werden können, wie Hanf. Die Länge der Fasern wechselt von 1,5 bis 2,5 m. Ungebleichte Jute ist gelbbraun bis rotbraun, gebleichte Jute erinnert durch ihre Farbe und auch durch die Verwachsung der Fasern zu gestreiften Bündeln an Hanf, ist jedoch steifer und rauher im Anfühlen. Unter dem Mikroskop sieht man bei 60—80facher Vergröfserung auf vielen der Bündel eine ziemlich feine und regelmäfsige Querstreifung, welche durch anhaftendes kleinzelliges Parenchym hervorgebracht wird. Für mikroskopische Erhennung wird Jute am besten durch Kochen mit Natronlauge oder mit Salpetersäure und Kaliumchlorat vorbereitet. Nach dem Auswaschen zerreibt man die Fasern unter gelindem Druck zwischen den Fingern oder zwischen zwei Objektträgern. Sie zerfallen hierbei zu Zellen, die durch ungewöhnliche Kleinheit (Länge 1,5—5, im Mittel 2 mm, Dicke 15—17 μ), abgerundete Enden und durch wechselnde Wandstärke und Weite des Hohlraums (Fig. 7, links) gekennzeichnet sind. Um den sehr charakteristischen ausgebuchteten Verlauf des Hohlraums besser ins Auge fallen zu machen, färbe man mit sehr wenig Malachitgrün oder Fuchsin. Vollständige Bleichung der Jute ist sehr schwierig; was als gebleichte Jute im Handel vorkommt ist denn auch durchgängig von der Farbe des ungebleichten Flachses.



Fig. 7. Jute. 130:1.

14. Seltenere feine Pflanzenfasern. Neuseeländischer Flachs (Phormiumfaser) gehört zu den feinsten und festesten Gespinstfasern. In ungebleichtem Zustand ist er blafsgelb, in gebleichtem Zustand rein weifs, seidenglänzend. Die Fasern sind leicht voneinander zu trennen, oft mehr als 1 m lang, von glatter, an Seide erinnernder Beschaffenheit. Ihr Querschnitt polygonal, oft fast kreisrund. Die Länge der Bastzellen beträgt 5—15, meistens 8—10 mm, die Dicke 10—20 μ. Die Enden sind lang und scharf zugespitzt, der Hohlraum rund, etwas weiter als bei Flachs. Aloëhanf ist dem Neuseeländischen Flachs sehr ähnlich.

Ananasfaser (Silkgras, pine-apple fibre) zeichnet sich durch die Dünne der Bastzellen aus, die bei einer Länge von 3—9 mm nur 4—8, meist 6 μ dick sind. Sie sind lang gespitzt, oft gerollt oder gekräuselt, mit sehr engem, auf dem Querschnitt punktförmigem Hohlraum.

Chinagras und Ramiéfaser. Nach Höhnel bezeichnen diese beiden Namen dieselbe Faser, während nach Wiesner (Rohstoffe, S. 387, 389) Chinagras der Bast von Böhmeria nivea, Ramié der Bast von Böhmeria tenacissima ist. Diese sehr zähen Baste dienen zu Flecht- und Seilerarbeiten, aufserdem wird aber daraus auch eine feine seidenglänzende Spinnfaser (cotonisiertes Chinagras) hergestellt. Die Faser ist durch die Gröfse der Zellen (12 cm lang, 50 μ dick) und durch deren eigentümliche Form gut gekennzeichnet. Die Zellen sind durch zahlreiche Verschiebungen gewellt und ausgebuchtet, auch abgeplattet; der Hohlraum sehr weit, dabei stellenweise zusammengezogen, wie in Jutefasern.

15. Gröbere Pflanzenfasern. Von groben Fasern möge zunächst der Manillahanf erwähnt werden, die sehr lange Bastfaser von Musaceen. Feiner Manillahanf hat eine Länge von 1,7—2 m, grobe Fasern erreichen mehr als 7 m Länge, bei einer Dicke von 220 μ. Dabei sind die einzelnen Zellen klein, 2,7—3,2 mm lang (nach Höhnel 3—12 mm), 16—30 μ dick, mit sehr weitem rundlichem Hohlraum. Die Faser ist stärker verholzt, als man nach ihrer weifslich grauen Farbe erwarten sollte. Sehr charakteristisch sind die den Faserbündeln anhaftenden Kieselplättchen (Stegmata), am besten in der Asche von Fasern zu suchen, die vor dem Verbrennen mit Salpetersäure gekocht waren. Nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure treten die Stegmata sehr deutlich hervor, perlschnurförmige Reihen von länglichen Plättchen (30 μ), die in der Mitte ein helles Grübchen aufweisen.

Härter und weniger biegsam ist die Faser von Agaven, Pita, Tampicohanf, auch, unrichtigerweise, Aloëhanf genannt. Die Länge der Fasern bleibt meistens unter 1 m, die Länge der einzelnen Zellen beträgt im Mittel 2,5 mm, die Dicke 24 μ (nach Höhnel; Wiesner giebt als Mittelwerte 9,7 mm und 17 μ). Das den Faserbündeln anhaftende Parenchym führt Calciumoxalat in Krystallen von ansehnlicher Gröfse (bis 0,5 mm).

Noch steifer sind mehrere Palmenfasern (Piassava, Kokosfaser,

Siamfaser), von denen nur die Kokosfaser (Coïr) beschrieben werden soll. Sie unterscheidet sich von den früher beschriebenen Faserstoffen schon durch ihre starke rotbraune Färbung. Die Länge der Fasern beträgt 15—33 cm, die Dicke, welche von den Enden nach der Mitte zunimmt, 50—300 μ. Durch Kochen mit Natronlauge sind sie leicht in spindelförmige fast farblose Zellen zu zerlegen, die 0,4 bis 1,0 mm lang und 20 μ dick sind. An den Zellen fallen zahlreiche runde Poren auf. Kokosfaser ist sehr gut durch die zahlreichen Stegmata gekennzeichnet, runde Kieselplättchen von 10—16 μ, welche nach dem bei Manillahanf (15) besprochenen Verfahren in der Asche zu suchen sind. Die verkieselten Zellen sind so zahlreich und haften so fest an den Faserbündeln, daſs der Versuch ohne Anstand mit Fasern von Kokosmatten ausgeführt werden kann, die lange Zeit in Gebrauch gewesen sind.

B. Papierfasern.

16. Übersicht. Von den Faserstoffen, welche zur Verfertigung von Geweben dienen, gelangen Seide und Wolle nur ausnahmsweise und durch Zufall in Papierzeug. Von den Gewebefasern sind vor allen Flachs und Baumwolle gemeint, wenn von Lumpenpapier die Rede ist; daneben sind Hanf und Manillafaser geschätzte Materialien für weniger weiſses Papier von groſser Festigkeit. Jute liefert ein gelbliches Papier von ansehnlicher Festigkeit, dessen Widerstandsfähigkeit gegen feuchte Luft noch nicht zur Genüge festgestellt ist.

Mit wachsender Ausdehnung der Papierindustrie sind billige und in groſsen Massen zu beschaffende Materialien in Aufnahme gekommen, welche in der Spinnerei und Weberei keine Verwendung finden. Die wichtigsten derselben sind: Holz- und Strohzellen, Espartozellen und Holzschliff. Der Strohfaser verwandt, aber doch in einigen Eigenschaften abweichend, sind die Fasern von Maisblättern und von Reisstroh. Bambusfaser liefert ein Papier, welches dem Hanfpapier nahe kommt. Auſserordentlich zäh ist auch das poröse und stark durchscheinende japanische Seidenpapier aus dem Bast des Papiermaulbeerbaums (Broussonetia papyrifera). Auf diese, der europäischen Papierindustrie nur ausnahmsweise zugänglichen Materialien soll hier nicht weiter eingegangen werden.

17. Strohzellstoff. Durch Macerieren mit einer Lösung von Calciumbisulfit bei einer Dampfspannung von 5 Atm. zerfällt Stroh

in einzelne Zellen. In gebleichtem Strohzellstoff kommen alle Arten von Strohzellen in gut erhaltenem Zustande vor. In erster Reihe sind die bandförmigen, an beiden Enden zugespitzten Faserzellen zu nennen; welche den gröfsten Teil des Gesichtsfeldes einnehmen. Sie messen 0,5—3 mm in der Länge, 10—60 μ in der Breite. Kurze Stückchen dieser Zellen sind, wenn keine Färbungsmittel angewendet werden, mit Baumwolle zu verwechseln. Charakteristischer sind kurze sackförmige Parenchymzellen, von im Mittel 150 μ Breite und 300 μ Länge, meistens ein wenig faltig, ohne Tüpfelung und Streifung. Oft sieht man diese Zellen paarweise verwachsen. Spärlicher vertreten und weniger ins Auge fallend sind die länglich viereckigen gezackten Oberhautzellen des Strohes (Fig. 8, z). Sie haben eine Länge von 80 bis 200, eine Breite von 12—20 μ. Man darf sich die Mühe nicht verdriefsen lassen, sie zu suchen, da mit Hilfe derselben die Anwesenheit von Strohzellstoff in unzweifelhafter Weise festgestellt werden kann. Über die Unterscheidung der verschiedenen Arten von Stroh vermittelst dieser Zellen vgl. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, S. 450.

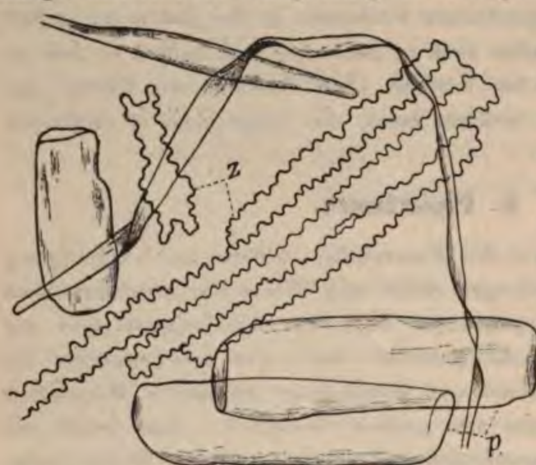


Fig. 8. Strohzellen. z Zackenzellen der Epidermis. p Sackförmige Parenchymzellen. 130:1.

18. Esparto (Alfafaser). Die zähen, cylindrisch eingerollten Blätter des Espartograses (Stipa tenacissima und Ligaeum Spartum) können in derselben Weise wie Stroh zu Zellstoff verarbeitet werden. Man findet ihn häufig in den besseren Sorten von englischen Druckpapieren. Aufser den drei Gewebebestandteilen die auch dem Stroh eigen sind, kommen im Espartozellstoff ganz eigentümlich geformte Haargebilde vor (Fig. 9). Die Faserzellen sind 0,6 bis 2 mm lang, 9 bis 15 μ dick (von Ligaeum Spartum doppelt so grofs), lang gespitzt, rund, mit sehr engem Hohlraum. An Stelle der Sackzellen treten längere stabförmige Zellen auf. Die Oberhautzellen gleichen

den gezackten Zellen des Strohes, jedoch sind sie kleiner (60 μ lang, 13 μ breit). Von gröſstem Gewicht für die Erkennung des Esparto sind die leicht gekrümmten, an Radieswurzeln erinnernden Härchen (Fig. 9, h), welche, je nach der Behandlung des Stoffes, bald in groſser Menge, bald spärlich angetroffen werden. Sie messen 40 bis 60 μ in der Länge, 9 μ an der Basis.

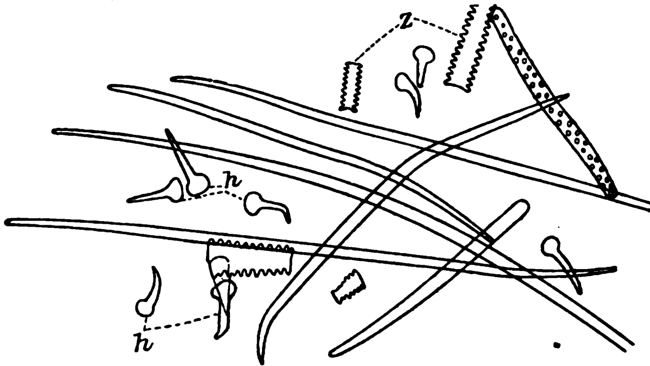


Fig. 9. Espartozellen. z Zackenzellen, h Haare. 130:1.

19. Holzzellstoff. Das mikroskopische Bild von Holzzellstoff kann recht ungleich ausfallen, je nach der Art von Bäumen, welche das Material geliefert haben. Allen Abarten von Holzzellstoff sind Faserzellen gemeinsam, welche bei flüchtiger Untersuchung mit Faserzellen von Stroh verwechselt werden können. Die Faserzellen von Nadelholz sind verhältnismäſsig groſs und dickwandig; das beste Kennzeichen für dieselben hat man an den behöften (doppelt umrissenen) Tüpfeln (Fig. 10), indessen darf man nicht meinen, daſs dieselben an allen Faserzellen sichtbar sein müſsten, überdies ist der doppelte Umriſs in Holzzellstoff nicht immer gut erhalten. Neben diesen Zellen kommen in Zellstoff von Nadelholz nur noch länglich viereckige Markstrahlzellen vor, welche an einzelne Sackzellen von Stroh erinnern. Faserzellen von Laubholz sind sehr ungleich: vom Ahorn dickwandig, von Birke, Weide

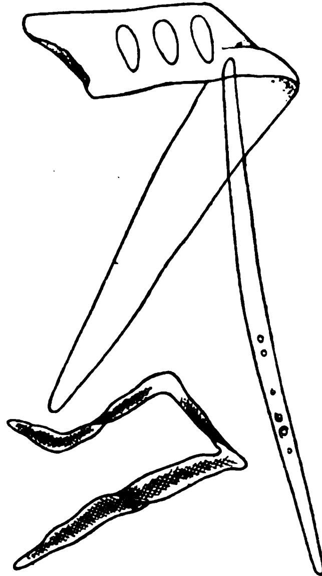

Fig. 10. Zellen von Nadelholz. 130:1.



Fig. 11. Zellen von Laubholz (Birke). 130:1.

und Linde dünnwandig. Dünnwandige Zellen sind oft geknickt, gefaltet und gedreht, umsomehr, wenn sie, wie die Zellen von Birkenholz, sehr lang sind. Neben Faserzellen und Markstrahlzellen führt Zellstoff von Laubholz stets groſse getüpfelte Gefäſszellen (Fig. 10), oft mehr als 500 μ lang und an 200 μ breit und schon bei 40fach. Vergröſserung gut zu sehen. Im Zellstoff sind sie infolge ihrer geringen Wandstärke zum Teil gefaltet, geknickt oder zerrissen, aber auch in stark beschädigtem Zustand bleiben sie von groſsem Wert für die Erkennung von Laubholzzellstoff, da ihre auffallende Tüpfelung auch an kleinen Bruchstücken auffällt.

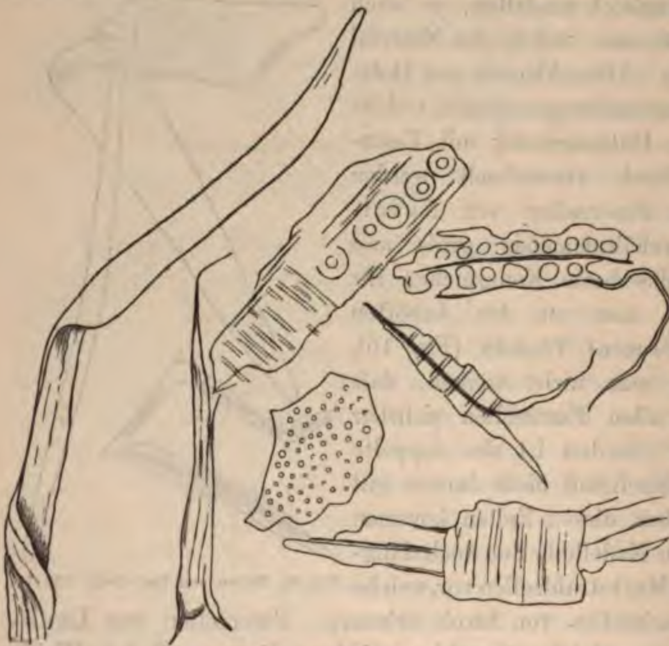


Fig. 12. Holzschliff (Nadelholz). 130:1.

20. Holzschliff. Je nachdem auf dem Längsschnitt oder auf dem Querschnitt des Holzes geschliffen wurde, ist das zer-

kleinerte Holz von vorwiegend splitteriger oder faseriger Beschaffenheit. Holzschliff der ersten Art ist in einem Tropfen Wasser leicht zu zerteilen und in den Präparaten erkennt man als vorherrschenden Gemengteil verhältnismäfsig grobe scharfkantige Splitter. Klümpchen von haariger, fein zerfaserter Holzmasse kommen nur ausnahmsweise vor. Diese Klümpchen sind der Hauptbestandteil von Holzschliff der zweiten Art. Hier laufen die recht kleinen Splitter nach verschiedenen Richtungen in gebogene und geknickte Fasern aus, die sich untereinander verfilzen, so dafs gewöhnlich mehrere Splitterchen in einem filzigen Knäuel versteckt sind. Holzschliff dieser Art (Fig. 12) ist wegen seiner filzigen Beschaffenheit schwer zu zerteilen. Ob Nadelholz oder Laubholz vorliegt, ist leichter auszumachen als an Material, welches auf chemischem Wege zerkleinert ist, weil die behöften Tüpfel auf den Faserzellen von Nadelholz in Holzschliff besser erhalten sind als in gebleichtem Holzzellstoff. Man darf nur keine Mühe sparen bei dem Zerteilen der Klümpchen; ist hierin etwas versäumt, so wird das Suchen nach charakteristischen Zellen sehr ermüdend. Die Gefäfszellen sind in Laubholzschliff meistens zerrissen, doch sind auch Bruchstücke derselben unschwer zu erkennen.

III. Verhalten der Faserstoffe in polarisiertem Licht.

21. Anwendung der polarisierenden Prismen. Der nachstehende Abschnitt soll dem mehrfach ausgesprochenen Verlangen nach einer kurzgefafsten Anleitung zum Arbeiten mit dem Polarisationsmikroskop entgegenkommen. Für theoretische Erörterungen kann auf Lehrbücher der Physik verwiesen werden. Ein theoretisches Verständnis ist zur Einsicht in den Zusammenhang der Erscheinungen wünschenswert, erfordert aber auch ein ziemlich ausgedehntes Studium der Optik und ist für die nächstliegenden Zwecke des Analytikers entbehrlich. Hier gilt es, durch unmittelbare Anschauung an mikroskopischen Präparaten von Krystallen und Fasern eine klare Vorstellung der für analytische Zwecke zu verwertenden Polarisationserscheinungen und der Handgriffe zu gewinnen, durch welche dieselben mit Sicherheit hervorgerufen und nach Bedarf abgeändert werden können.

Ist man im Besitz eines Polarisationsmikroskops, welches mit

Fadenkreuz und drehbarem Tisch ausgestattet ist, so braucht man für die richtige Stellung des unteren Nikols nur darauf zu achten, daſs der daran befindliche Stift in den Schlitz der Hülse eingreift, in welche der Nikol eingeschoben wird. An weniger vollkommen ausgestatteten Instrumenten giebt man dem unteren Nikol eine solche Stellung, daſs seine Diagonalen den Kanten des Objekttisches parallel sind, und macht auch die Striche des Okularmikrometers parallel zu einer dieser Kanten. Hiernach wird der obere Nikol auf das Okular gesetzt und gedreht bis das Gesichtsfeld möglichst dunkel ist. Man arbeitet alsdann mit gekreuzten Nikols, und dies ist bei Polarisationsversuchen zu analytischen Zwecken in der Regel der Fall. Mit mittelstarken Objektiven und Abhaltung von Oberlicht kann das Gesichtsfeld fast schwarz werden; bei Anwendung schwacher Objektive muſs man sich mit weniger vollständiger Verdunkelung begnügen.

Nach ihrem Verhalten zwischen gekreuzten Nikols unterscheidet man einfachbrechende und doppelbrechende (isotrope und anisotrope) Körper; die ersteren erscheinen in allen Stellungen dunkel, die letzteren heben sich leuchtend, oft mit glänzenden Farben, von dem dunklen Gesichtsfeld ab. Man unterlasse nicht, den Objekttisch zu drehen, sphäroidische Objekte ins Rollen zu bringen und starkes Oberlicht abzublenden, zumal bei Anwendung schwacher Objektive. Einfach brechend sind amorphe Substanzen und Krystalle des regulären Systems (Beispiele: Glaskügelchen, Krystalle von Kaliumchloroplatinat), doppelbrechend sind Krystalle der ungleichachsigen Systeme (Gips, Chininsulfat) und isotrope Substanzen, welche Druck oder Spannung unterworfen sind. Druck und Spannung sind wahrscheinlich die Polarisationserscheinungen von Stärkekörnern und von tierischen und pflanzlichen Fasern zuzuschreiben.

22. Auslöschnng der Polarisation. Zu weiterem Studium der Polarisationserscheinungen doppelbrechender Körper bringe man ein wenig Chininsulfat in einem Tröpfchen Terpentinöl oder Petroleum unter ein Deckglas. Die dünnen prismatischen Krystalle werden sich teils weiſs, teils farbig von dem dunklen Gesichtsfelde abheben. Man bringe einen derselben in die Mitte des Feldes und drehe den Objekttisch, alsdann wird man sehen, daſs er dunkel wird, wenn seine Längsachse einem der Fäden im Okular anliegt, wobei sie in die Polarisationsebene (Fig. 15, a b, c d) von einem der beiden Nikols fällt. Die optische Achse fällt hier mit der krystallographischen Hauptachse

zusammen. Dies Verhalten, bei welchem man von gerader Auslöschung spricht, ist Krystallen des tetragonalen, hexagonalen und rhombischen Systems eigen. Solche Krystalle haben noch eine Stellung, in welcher sie zwischen gekreuzten Nikols dunkel erscheinen, und sich dabei wie amorphe oder reguläre Körper verhalten, nämlich wenn ihre optische Achse mit der Richtung der Lichtstrahlen, hier der Vertikalen, zusammenfällt. Man sieht dies sehr gut an Krystallen von Strontiumoxalat, welches aus einer Lösung abgeschieden ist, welche freie Salpetersäure enthält. Kryställchen, welche die Spitze der Pyramide nach oben kehren (Fig. 16, a) erscheinen bleibend dunkel, Krystalle, welche auf einer Prismenfläche liegen (Fig. 16, b) polarisieren recht lebhaft und löschen unter 0° und 90° aus. — Nimmt man statt Chininsulfat kleine Krystalle von Kaliumbioxalat oder Gips, so findet man, dafs sie nicht unter 0°, sondern in einer schrägen Stellung dunkel werden. Man spricht hier von schiefer Auslöschung (dem monoklinen und triklinen System eigen), und mifst den Auslöschungswinkel, welcher angiebt, um wie viele Grade die optische Achse (Bissextrix) von der krystallographischen Hauptachse abweicht, mit Hilfe des Fadenkreuzes und der am Rande des Objekttisches angebrachten Teilung. Man beachte, dafs für Krystalle mit schiefer Auslöschung zwei Stellungen möglich sind, in welchen die optische Achse und die krystallographische Achse derselben Vertikalebene angehören, wo dann der Auslöschungswinkel Null werden mufs. Hieraus folgt, dafs man sich nicht mit Beobachtungen an einem Krystall begnügen darf, und bei Messungen die gröfsten Werte als die wahrscheinlichsten aufzuzeichnen hat.

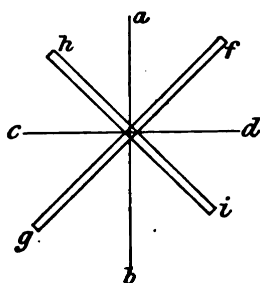


Fig. 15. Polarisationsschema. ab, cd die Hauptschnitte des Nikols, fg, hi prismatische Krystalle im Maximum der Helligkeit.

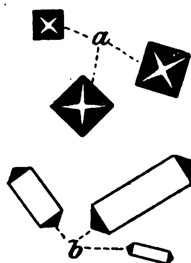


Fig. 16. Strontiumoxalat. a tetragonale Pyramiden, aufrecht; b Prismen mit Pyramide, horizontal, polarisierend. 150:1.

Querschnitte von rhombischen, monoklinen und triklinen Krystallen sind polarisierend, erstere mit gerader, die beiden letzteren auch mit schiefer Auslöschung. Querschnitte aller ungleichachsigen Krystalle geben in stark konvergenten polarisiertem Licht schwarze Kreuze und farbige Kurven, sogenannte Achsenbilder, über welche das Nähere in

einem Lehrbuch der Physik nachzusehen ist. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daſs man diese schönen Erscheinungen auch recht gut im Polarisationsmikroskop sichtbar machen kann, wenn man mit mittelstarker Vergröſserung (Seibert Obj. III) einstellt, das Okular wegnimmt, den oberen Nikol auf das offene Mikroskoprohr setzt und den Objektabstand ein wenig verkleinert. Man mache den Versuch mit dünnen Krystallen von Kaliumferrocyanid und mit Plättchen von weiſsem Glimmer von etwa 0,5 mm Dicke. Den Polarisationsmikroskopen pflegt eine kleine halbkugelförmige Linse beigegeben zu werden, welche bei diesen Versuchen zur Verstärkung der Konvergenz auf den unteren Nikol gelegt wird.

23. Polarisationskreuze in sphäroïdischen Körpern. Als Objekte für Beobachtungen können mikroskopische Sphäroïde von Strontiumkarbonat, Strontiumchromat, Zinkchromat (Mikroch. Anal. T. I, 13 e, 20 b, d) und Körner von Kartoffelstärke benutzt werden. Die drei ersten sind Aggregate radial gestellter Prismen, die Stärkekörner mit ihren konzentrischen Schichten von verschiedener Dichtigkeit entsprechen zusammengedrückten Kugeln, in welchen die Pressungen nach dem Mittelpunkt konvergieren. Zwischen gekreuzten Nikols müssen schwarze Kreuze auftreten, durch Auslöschung in der Richtung der Polarisationsebenen der Nikols, mit je einem Maximum von Helligkeit in der Mitte jedes Quadranten. Jedoch ist der Durchschnittspunkt der Kreuzarme hier nicht an die Mittellinie des Polarisationsmikroskops gebunden, wie dies für Achsenbilder von Krystallquerschnittten der Fall ist, sondern an die Mittelpunkte der radial gebauten doppelbrechenden Sphäroide, von denen jedes sein besonderes Polarisationskreuz zeigt, ohne daſs es dazu einer starken Konvergenz der polarisierten Strahlen bedarf. Sieht man mit dem vollständig ausgerüsteten Polarisationsmikroskop (mit Okular) Polarisationkreuze, so kann man annehmen, daſs man mit radialfaserigen Aggregaten doppelbrechender Stäbchen oder mit Pressungen, beziehungsweise mit Spannungen zu thun hat, welche gleichmäſsig um die Mittelpunkte der Kreuze verteilt sind, und kann sich vollends hiervon überzeugen durch Verschiebung des Präparats, wobei Kreuze, welche von Aggregat- oder Spannungspolarisation herrühren, ihren Ort im Gesichtsfeld ändern müssen.

24. Polarisationsfarben dünner Prismen. Läſst man Chininsulfat aus einer gesättigten Lösung in heiſsem Wasser krystalli-

sieren und betrachtet die bei dem Erkalten auschieſsenden Krystallnadeln zwischen gekreuzten Nikols, so erscheinen die dünnsten grau, dickere zeigen gelbliche, rote und blaue Farbentöne. Behält man einen im Wachsen begriffenen Krystall im Auge, so sieht man die Polarisationsfarbe von Grau in Weiſs, Gelb, Rot, Violett und Blau übergehen. Die Reihenfolge dieser Farben ist dieselbe wie die der Newtonschen Farbenringe in auffallendem Licht. Die Farben von Grau bis Rot faſst man als Farben erster Ordnung zusammen; in der zweiten Ordnung unterscheidet man Violett, Blau, Grün, Gelb und Rot; diese Farben kehren in derselben Reihenfolge, aber mit zusehends lichterer Schattierung in der dritten und vierten Ordnung wieder. Darüber hinaus kann man nur noch undeutliches weiſsliches Grün und Rot unterscheiden. Man sieht sogleich, daſs Grau und Weiſs für die erste Ordnung bezeichnend sind, daſs Violett und Blau den Übergang von der ersten zur zweiten Ordnung kennzeichnen, während keine Farbe anzuweisen ist, welche nicht der zweiten und zugleich auch der dritten Ordnung angehörte. Welche Polarisationsfarbe in einem gegebenen Fall auftreten wird, hängt von der Dicke des doppelbrechenden Stäbchens und von dem Maſse von Doppelbrechung (spezifiscke Doppelbrechung) ab, welches der Substanz eigen ist. Somit hat man an der Polarisationsfarbe ein Mittel, homogene Körper auf Veränderung der Dicke zu untersuchen, und andererseits kann die Beobachtung von Polarisationsfarben benutzt werden, um Objekte von bekannter Dicke auf ihre spezifische Doppelbrechung zu vergleichen.

25. Polarisationsfarben cylindrischer Stäbchen. Um das Verhalten cylindrischer Objekte zwischen gekreuzten Nikols kennen zu lernen, bringe man recht dicke Fasern von weiſser oder blaſsgelber Seide in Terpentinöl oder Kanadabalsam unter ein Deckglas und betrachte sie zwischen gekreuzten Nikols bei 150facher Vergröſserung. Dicke Fasern zeigen alsdann einen roten oder violettlichen Mittelstreifen, an beiden Seiten mit Gelb und Weiſs gesäumt. Dies Sinken der Polarisationsfarbe entspricht der Abnahme der optischen Dicke von der Mittellinie des mikroskopischen Bildes nach seinen Rändern. Macht man denselben Versuch mit einem Präparat, worin sich Fasern von Flachs, von dicker Seide und von möglichst feiner Wolle befinden, so stellt sich eine groſse Ungleicheit der spezifischen Doppelbrechung heraus (Fig. 17, Taf. I). Die Flachsfasern zeigen recht

lebhafte Farben zweiter Ordnung, von Violett bis Gelblichgrün, die Wolle erscheint in stumpfem Gelb erster Ordnung, die Seide polarisiert etwas stärker, und ihre Polarisationsfarben sind infolge der glashellen Beschaffenheit der Seidenfaser besonders glänzend. Zugleich bemerkt man, dafs das eigenartige Gefüge von Flachs und Wolle im verdunkelten Gesichtsfelde sehr deutlich hervortritt.

26. Additions- und Subtraktionsfarben. Wo zwei Fasern oder Krystallnadeln derselben Art und Dicke einander kreuzen, kann Grau oder Schwarz auftreten.[1]) Man hat hier mit Aufhebung der Polarisation der kombinierten Objekte zu thun, die durch Subtraktion von zwei gleichgrofsen Polarisationswirkungen zustande kommt. Es tritt Addition ein, wenn die beiden polarisierenden Objekte gleichlaufend aufeinander liegen oder sich in einem der Quadranten des Gesichtsfeldes unter spitzem Winkel schneiden, dagegen hat man Subtraktion, wenn die Objekte rechtwinklig gekreuzt sind und eine der Polarisationsebenen des Mikroskops den Kreuzungswinkel halbiert. Liegen verschiedenartige Objekte vor, so kann bei paralleler Überlagerung Subtraktion auftreten; man schreibt alsdann dem einen der beiden Objekte positiven, dem anderen negativen optischen Charakter zu, und deutet dies durch die Zeichen + und — an. Die Ermittelung des optischen Charakters ist für Faserstoffe von untergeordneter Bedeutung, anders ist es für Krystalle, bei deren Untersuchung diese Aufgabe häufig wiederkehrt. Um den optischen Charakter eines polarisierenden Stäbchens festzustellen, bringt man dasselbe in die Mitte des Gesichtsfeldes, dreht bis zu gröfster Helligkeit (Orientierung unter 45°) und merkt sich die Polarisationsfarbe, die womöglich der ersten oder zweiten Ordnung angehören soll. Hiernach legt man eins der runden Gipsplättchen, welche Polarisationsmikroskopen beigegeben werden (Weifs und Rot erster Ordnung) auf das Okular, so dafs die Marken auf dem Blättchen ebenfalls unter 45° orientiert sind, setzt den Nikol wieder auf, und beobachtet abermals die Polarisationsfarbe des Stäbchens, die jetzt, stark verändert, auf farbigem Grunde erscheint. Mit Hilfe der nachstehenden Übersicht kann nun ermittelt werden, ob Addition oder Subtraktion der Polarisationswirkungen von Stäbchen und Gipsblättchen stattgefunden hat, und

---

[1]) Wollfasern von 20—30 μ sind zu diesem Versuch geeignet. Man nehme 100—150fache Vergröfserung.

es bleibt nur noch festzustellen, ob die Längsrichtung des Stäbchens und die Verbindungslinie der Marken auf dem Gipsplättchen gleichlaufend oder gekreuzt sind. Hat man bei gleichlaufender Richtung Additionsfarbe erhalten, so ist das polarisierende Stäbchen mit Bezug auf seine Längsrichtung optisch positiv. Zu weiterer Sicherstellung dreht man um 90°, wobei die Additionsfarbe in Subtraktionsfarbe umschlagen muſs.

An rautenförmigen Krystallen kann man die längere Diagonale (Halbierungslinie der spitzen Winkel) als Richtungslinie nehmen.

27. Übersicht. Bestimmung der Polarisationsfarben. Die nachstehende Übersicht giebt die Additions- und Subtraktionsfarben, welche zwischen gekreuzten Nikols durch Kombination von zwei Gipsplättchen (Weiſs und Rot erster Ordnung) mit doppelbrechenden Objekten entstehen, deren Polarisationsfarben von Grau bis zum Rot der zweiten Ordnung gehen.

Mit		Weiſs erster Ordnung giebt		Rot erster Ordnung giebt	
		durch Addition	durch Subtraktion	durch Addition	durch Subtraktion
I. Ordnung	Grau	Gelb	Grau	Violett	Orange
	Weiſs	Rot	Schwarz	Grün	Weiſs
	Gelb	Violett	Grau	Gelb	Hellgrau
	Orange	Blau	Weiſslich	Orange	Dunkelgrau
	Rot	Grün	Gelblichweiſs	Rot	Schwarz
II. Ordnung	Violett	Gelb	Gelb	Violett	Dunkelgrau
	Blau	Orange	Orange	Blau	Hellgrau
	Grün	Rot	Rot	Grün	Weiſs
	Gelb	Violett	Blau	Gelb	Gelb
	Orange	Blau	Blaugrün	Orange	Orange
	Rot	Grün	Gelbgrün	Rot	Rot

Um mit Hilfe dieser Zusammenstellung auszumachen, welcher Ordnung eine Polarisationsfarbe angehört, bringe man Objekt und Gipsplättchen in dieselben Stellungen, wie für Ermittelung des optischen Charakters, und suche zunächst die Subtraktionsstellung auf, weil man damit die meiste Aussicht hat, zu einer leicht erkennbaren Farbe — Grau und Weiſs erster, Violett und Dunkelblau zweiter Ordnung zu gelangen. Bei Anwendung des Gipsplättchens Rot erster Ordnung können Subtraktionsfarben erster Ordnung auf zweierlei Art zustande

kommen. Bringt man Weifs erster Ordnung in Subtraktion damit zusammen, so überwiegt die Polarisationswirkung des Gipsplättchens so weit, dafs der Rest derselben Weifs erster Ordnung hervorbringen kann, welches bei dem Übergang von Subtraktion zu Addition (Drehung des Objektes um 90°) in Grün zweiter Ordnung umschlägt. Macht man denselben Versuch mit Grün zweiter Ordnung, so überwiegt dieses in der Subtraktion so weit, dafs wiederum Weifs erster Ordnung erscheint, und bei dem Übergang zu Addition erscheint auch hier ein Grün, nämlich Grün dritter Ordnung. In diesem Fall mufs man das Gipsplättchen Weifs erster Ordnung zu Hilfe nehmen, welches mit Grün zweiter Ordnung in Subtraktion Rot erster, in Addition Rot zweiter Ordnung giebt, dagegen mit Weifs erster Ordnung in Subtraktion Schwarz, in Addition Rot. Man wird gut thun, einige Versuche mit Fasern von Baumwolle und Flachs zu machen, um sich in der Anwendung der Gipsplättchen und der Tabelle zurechtzufinden.

28. Unterscheidung der Faserstoffe nach ihrer spezifischen Doppelbrechung. Untersucht man verschiedenartige Fasern von gleicher Breite (10—12 μ) auf ihre Polarisationsfarbe, so gelangt man zu Unterschieden der spezifischen Doppelbrechung, welche für die Erkennung einzelner derselben zu verwerten sind. Die schwächste Polarisationswirkung findet man an Gefäfszellen und Parenchymzellen von Holz und Stroh, an Epidermiszellen von Stroh und Esparto. Ihre Polarisationsfarbe erhebt sich nicht über das Dunkelgrau. Etwas weiter, bis zu Hellgrau, geht die Wirkung der spindelförmigen Zellen von Kokosfaser. Hiernächst folgt Baumwolle, mit Grau bis Gelb, gewöhnlich hellgrau bis weifslichgrau, und ziemlich gleichlaufend Faserzellen von Holz und Stroh. Wolle hat schwache Polarisation, von Weifslichgrau bis Gelb gehend. Gewöhnlich erscheint sie weifs oder gelblichweifs, auf lange Strecken gleichmäfsig gefärbt. Dasselbe Verhalten zeigen Zellen von Phormiumfaser. Ihre Färbung ist sehr schön, wegen der Glätte und Durchsichtigkeit der Faser. Faserzellen von Esparto haben stärkere Doppelbrechung; die Mehrzahl zeigt gelblichweifse Polarisationsfarbe, dazwischen liegen recht viele, die lebhaft gelb und rot gefärbt sind. Dasselbe Verhalten zeigen Zellen von Jute.[1])

---

[1]) Nach W. Lenz (Fres. Zeitschr. f. anal. Ch., 29, S. 133) ist die Polarisationsfarbe der Zellen von Jute ein schwaches Blaugrau, und läfst sich hierauf ein

Seide zeigt, je nach der Varietät, sehr ungleiches Verhalten. Die vorherrschenden Polarisationsfarben von echter Seide sind Weifs und Blafsgelb, sehr rein und glänzend, selten bis zu Rot ansteigend. Färbung sehr gleichmäfsig, kurze Flecke nicht vorhanden. Ähnlich war das Polarisationsbild einer chinesischen Seide mit flacher Faser (wahrscheinlich Yamamaiseide), auf der Breitseite der Faser. Die Farben waren Weifslichgrau, Weifs und Hellgelb, mit wenig Abwechselung. Auf der Schmalseite: Blau und Grün zweiter Ordnung. Ailanthusseide gab auf der Breitseite recht gleichmäfsige Polarisationsfarbe; von Weifslichgrau bis Gelblichweifs. Die Schmalseite erschien streifig gefleckt, Flecke kurz, zweiter Ordnung, Grund stumpfes Gelb erster Ordnung. Tussahseide gab ein buntes Polarisationsbild (Fig. 17, i, Taf. 1), in welchem die ungleichmäfsige Dicke der Faser dieser Abart sehr auffallend war. Breitseite: Rot, Violett und Blau, in unregelmäfsigen Flecken auf gelbem Grund. Schmalseite breiter als von der vorhergehenden Abart, streifig gefleckt, Farben bis Gelb II. Ordnung gehend. Senegalseide giebt (nach Höhnel, S. 155) unreine gelbe und bräunliche Farben, sowohl auf der Schmalseite, wie auf der Breitseite.

Flachs und Hanf haben die stärkste Doppelbrechung. Die Polarisationsfarbe wechselt von Gelblichweifs erster bis Gelb zweiter Ordnung; am häufigsten kommt Violett vor. Die Fasern erscheinen auf lange Strecken einfarbig. Faserbündel, die bei Hanf und Jute vielfach vorkommen, geben Polarisationsfarben dritter und vierter Ordnung. Die starke Doppelbrechung von Flachs und Hanf wird durch häufiges Waschen und Bleichen und auch durch mechanische Beschädigung der Fasern wenig beeinträchtigt. In Papierzeug erkennt man mit Hilfe der Nikols ohne Mühe zerrissene Fasern von alten leinenen Lumpen, auch dann noch, wenn die Zerfaserung sehr weit getrieben ist. Die dünnsten Fibrillen gehen noch Grau, während die Polarisationsfarbe von Baumwolle und von Holzfasern durch Zerreifsen sehr bald unter das Dunkelgrau herabgedrückt wird, so

leichtes und sicheres Verfahren zur Unterscheidung der Jute von Flachs und Hanf gründen. Abweichende Resultate lassen mich vermuten, dafs Jute durch Salpetersäure und Kaliumchlorat stark angegriffen wird. Bei vorsichtiger Behandlung kann man es dahin bringen, dafs die meisten Zellen lebhaftes Gelb zeigen. Immerhin bleibt die Polarisationsfarbe weit hinter der von Flachs und Hanf zurück.

dafs die Zerreifsungsprodukte derselben zwischen gekreuzten Nikols unsichtbar werden.

Übersicht der Polarisationsfarben von Fasern.

	Gefäfs- u. Parenchymzellen von Holz u. Stroh;
Dunkelgrau	Epidermiszellen von Stroh und Esparto.
Grau	Zellen von Kokosfaser.
Hellgrau	Baumwolle; Faserzellen von Holz und Stroh.
Weifs	Wolle; Phormium.
Gelb	Faserzellen von Esparto und Jute.
Orange	Seide.
Rot	
Violett	Flachs, Hanf, Faserbündel von Jute.
Blau	
Grün	
Gelb	

29. Hervorhebung von Form und Gefüge durch Polarisationsfarben. Abplattung von Fasern bewirkt dafs die Polarisationsfarbe zurückgeht. In auffälliger Weise sieht man dies an den Kreuzungsstellen von Seidenfasern, die an chinesischer Seide in grofser Zahl vorkommen. Umgekehrt bewirkt Drehung einer flachen Faser ein periodisches Ansteigen der Polarisationsfarbe.

Diese Erscheinung kommt ebenfalls an chinesischer Seide vor, und besonders häufig und schön an Baumwolle. An den Stellen, wo die Schmalseite der Faser nach oben gekehrt ist, kann die Polarisationsfarbe das Violett zweiter Ordnung erreichen, sie sinkt dann durch Rot und Gelb bis zu Hellgrau, um alsbald eben so regelmäfsig wieder anzusteigen. Bei 150—200 f. Vergr. hat man an dem Polarisationsapparat ein vortreffliches Mittel, um Baumwolle und Flachs in kleinen Stückchen zu unterscheiden. Hohlräume machen sich durch Schwächung der Polarisation bemerklich. Man kann hiervon bei dem Suchen nach Jutefasern Nutzen ziehen, um den unregelmäfsigen Verlauf des Hohlraums ohne Anwendung von Färbungsmitteln und bei mäfsiger Vergröfserung sichtbar zu machen. Schwach umrissene Tüpfel auf Faserzellen von Nadelholz gewinnen zwischen gekreuzten Nikols an Deutlichkeit der Umrandung.

Unebenheiten der Oberfläche und Änderungen des Gefüges treten in polarisiertem Licht meistens scharf hervor. Um die Schuppen auf Wollfasern und die Verschiebungen in Flachs- und Hanffasern sichtbar zu machen, leistet der Polarisationsapparat mindestens eben so viel

als die bisher gebräuchlichen Quellungsmittel, und man erreicht mit ihm seinen Zweck mit weniger Mühe und in der halben Zeit.

30. Dichroismus gefärbter Fasern. Nimmt man von einem Polarisationsmikroskop den oberen Nikol ab, so läfst ein auf dem Objekttisch liegendes Präparat von Flachs und Baumwolle keine Spur von Polarisationserscheinungen wahrnehmen. Anders ist es, wenn die Fasern mit gewissen Farbstoffen behandelt wurden, sie zeigen dann auch mit einem Nikol Polarisationserscheinungen, ähnlich denjenigen, welche von de Sénarmont an Strontiumnitrat durch Färbung mit Campècheholz hervorgebracht sind, aber weit mannigfaltiger. Hat man eine Lösung von Kongorot in heifsem Wasser als Färbungsmittel benutzt[1]), so erscheinen die Fasern der Baumwolle gleichmäfsig rot, während die Flachsfasern in ungleichem Mafse gefärbt scheinen, und zwar je nach ihrer Stellung zu der Polarisationsebene des Objekttischnikols (Fig. 18, Taf. I). Dreht man den Objekttisch, so werden die Flachsfasern während einer vollen Umdrehung zweimal dunkelrot und zweimal farblos. Die Erscheinung ist von derselben Art, wie die, welche seit vielen Jahren an Turmalin unter dem Namen Dichroismus bekannt ist. Kürze halber soll nach dem Vorgang von Haidinger unter Achsenfarbe die Farbe verstanden werden, welche zum Vorschein kommt, wenn die Längsrichtung der gefärbten Faser der Polarisationsebene des Objekttischnikols parallel ist, unter Basisfarbe die Farbe, welche die Faser zeigt, wenn ihr Querschnitt in diese Stellung gebracht wird.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dafs bei weitem nicht alle färbenden Substanzen imstande sind, auf doppelbrechenden Fasern Dichroismus hervorzubringen, und dafs es wenig zur Sache thut, ob die färbende Substanz in krystallisiertem Zustande dichroitisch ist. Unter den basischen Farbstoffen wurde bei dreien (Safranin, Methylenblau, Bismarckbraun), unter den Säurefarbstoffen bei keinem, unter den Salzfarbstoffen (Benzidinfarbstoffen) bei recht vielen die Fähigkeit gefunden, Fasern dichroitisch zu machen. Andererseits zeigte sich bei Vergleichung der verschiedenen Faserstoffe eine Abhängigkeit des Dichroismus von der spezifischen Doppelbrechung, die aber nicht ohne Ausnahme ist. Auf Wolle konnte kein Dichroismus hervorgebracht

[1]) Man erhitzt unter Zusatz eines Körnchens Natriumkarbonat bis zum Aufkochen, saugt nach dem Erkalten mit Filtrierpapier ab und fügt einen Tropfen Wasser zu.

werden, auf Seide wurde nur mit einem der untersuchten Farbstoffe (Benzoazurin) bei sehr starker Färbung schwacher Dichroismus erzielt, schwächer als auf Gefäſszellen von Holz, die nur Dunkelgrau als Polarisationsfarbe zeigen.

Alsdann folgen Gefäſszellen, Markstrahlzellen und Epidermiszellen, weiterhin Baumwolle. Für Zellstoff von Holz und Esparto läſst sich keine feste Regel aufstellen, ebensowenig für Holzschliff, weil ihr Verhalten je nach den Farbstoffen Abweichungen zeigt. Etwas stärkerer Dichroismus wurde mit Jute erhalten, recht starker Dichroismus mit Faserzellen von Stroh, weitaus den stärksten Dichroismus gaben Flachs und Hanf, und zwar mit allen für diese Versuche geeigneten Farbstoffen.

Mit Kongorot erhält man auf Flachs als Achsenfarbe Dunkelrot (Fig. 18, Taf. I), mit Kongorubin ein schönes Rotviolett; bei Drehung um 90° wird die Faser fast farblos. Auf Faserzellen von Stroh tritt schwaches Rosa als Basisfarbe auf, dasselbe nimmt zu, wenn man zu Faserzellen von Holz und Esparto übergeht, während zugleich die Achsenfarbe schwächer ausfällt. Holzschliff und Jute schlieſsen sich den vorgenannten Fasern sehr nahe an. Für Baumwolle, Gefäſszellen[1]), Epidermiszellen ist der Unterschied von Achsenfarbe und Basisfarbe sehr gering. Mit Benzoazurin hat man dieselbe Reihenfolge der Fasern und die Erscheinungen nehmen denselben Verlauf (Fig. 19, Taf. I). Achsenfarbe ist hier ein rötliches, Basisfarbe ein grünstichiges Blau. Benzobraun B liefert als Achsenfarbe ein rötliches Braun, als Basisfarbe (auch auf Flachs sichtbar) schmutziges Gelb. Diazobraun G giebt schwärzliches Blaugrau als Achsenfarbe, Gelbbraun als Basisfarbe. Baumwolle kommt mit Holzfaser in eine Reihe zu stehen. Ganz abweichend ist der Dichroismus, welchen Safranin hervorbringt. Als Achsenfarbe erscheint auf Flachs ein schönes violettliches Rosa, als Basisfarbe ein lebhaftes Orangegelb. Holzfaser und Jute kommen neben Strohfaser zu stehen. Baumwolle ist in allen Stellungen gelblich rosa. Man kann mit Safranin sehr auffallende Wirkung erzielen, dennoch sind Kongorubin und Benzoazurin wegen ihrer Zuverlässigkeit und leichten Behandlung vorzuziehen. Man kann ihnen ein wenig Benzobraun oder Diazobraun zusetzen,

---

[1]) Die optische Orientierung der Gefäſszellen weicht um 90° von der Orientierung der Faserzellen ab.

um Flachs und Hanf auch in der Querstellung einige Färbung zu erteilen.[1])

IV. Chemisches Verhalten der Faserstoffe.

A. Lösungs- und Quellungsmittel.

Lösungsmittel kommen für die Erkennung von Faserstoffen seltener in Anwendung als für quantitative Trennung derselben. Die Ursache hiervon ist wohl hauptsächlich in der schleimigen Beschaffenheit der Lösungen, der starken Quellung des Ungelösten und der geringen Haltbarkeit der Lösungsmittel zu suchen. Neben starken Säuren und Alkalien, welche tiefgehende Veränderungen in der Zusammensetzung der organischen Substanzen herbeiführen, hat man noch eine Anzahl spezifischer Lösungsmittel von weniger gewaltsamer Wirkung.

31. Kupferoxydammoniak. Nickeloxydulammoniak. Kupferoxyd löst sich in starker Ammoniakflüssigkeit mit dunkelblauer Farbe. Das Reagens löst Cellulose und Seide, letztere langsam, während Wolle ungelöst bleibt. Ebenso werden verholzte Fasern nicht angegriffen, wohl aber blau oder grün gefärbt (Hanf, Jute, Holzschliff). Recht störend sind Niederschläge von basischen Kupfersalzen, welche durch Abdunsten von Ammoniak entstehen. Man steuert diesem Übelstand durch einen Zusatz von starker Ammoniakflüssigkeit und durch Bedecken der Proben mit kleinen Uhrgläsern. Der Lösung geht starke Quellung vorher, welche bei Baumwolle und Flachs zu blasenähnlichen Auftreibungen führt, während sie bei Seide gleichmäfsig verläuft. — Dem Kupferoxydammoniak kommt in einzelnen Fällen die Entscheidung zu, wenn es sich darum handelt, sehr kleine Stücke von Baumwollfasern mit Sicherheit von Flachs zu unterscheiden. Letzterer wird vollständig gelöst, während von Baumwolle die Cuticula[2]) als ein glasähnliches Häutchen zurückbleibt.

[1]) Nach Abschlufs dieser Arbeit sind mir einige Angaben über künstlichen Dichroismus in der Anleit. z. Benutz. d. Polarisationsmikrosk. von H. Ambronn, Leipz. 1892, zu Gesicht gekommen, die in mehreren Stücken von dem oben mitgeteilten abweichen. U. a. wird angegeben, dafs an jeder, mit irgend einer Anilinfarbe gut ausgefärbten Faser Pleochroismus wahrzunehmen sei. Von Färbungsmitteln werden u. a. genannt: Magdalarot, welches mir nicht zu Gebote stand; Eosin, welches mir keinen, und Chlorzinkjod, welches ähnlichen Dichroismus gab, wie Benzoazurin.

[2]) Nicht immer vorhanden, vgl. § 10, Ende.

Allgemeiner Anwendung steht die geringe Haltbarkeit des Reagens im Wege. Es mufs unter besonders gutem Verschlufs und vor Licht geschützt bewahrt werden. Wer sich desselben öfter bedienen will, wird gut thun, feuchtes Kupferhydroxyd in Vorrat zu halten und davon nach Bedarf durch Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit aufzulösen.

Dasselbe gilt für die Darstellung von Nickeloxydulammoniak, welches als spezifisches Lösungsmittel für Seide empfohlen worden ist. Die Flüssigkeit ist hellblau gefärbt, sie löst Seide ziemlich schnell, unter starker Quellung und okergelber Färbung. Baumwolle bleibt unverändert. Das Reagens kann bei der Untersuchung von Shoddyseide gute Dienste thun.

32. Chlorzink. Eine konzentrierte Lösung von Zinkchlorid, welche mit Salzsäure angesäuert ist, bringt Zellstoff von Holz und Stroh sofort zum Zerfliessen. Etwas später erfolgt die Auflösung der Baumwolle, unter starker Quellung; zuletzt wird Flachs gelöst. Hanf quillt stark auf und löst sich zum Teil, je nach dem Grade von Bleichung. Stark verholzte Fasern werden nicht angegriffen. Wolle und Seide quellen, dabei kommt der schuppige Bau der Wollfaser deutlicher zum Vorschein. Zusatz von Wasser vermindert das lösende Vermögen und setzt auch die Quellung herab. Das Reagens ist von öliger Konsistenz, durch Aufnahme von Cellulose erhält die Lösung eine schleimige Beschaffenheit, die nicht durch Zusatz von Wasser weggenommen werden kann, weil dabei flockige Trübung entsteht. Besser ist Zusatz von Salzsäure.

Eine Lösung von Zinkoxychlorid ist von Persoz[1]) als spezifisches Lösungsmittel für Seide angegeben worden. Die Vorschrift verlangt 1 T. Zinkoxyd und 5 T. Zinkchlorid, mit 5 T. Wasser zu verreiben. Die milchige Masse wird unter Erwärmen mit 5 T. Wasser verdünnt. Seide quillt in dieser Flüssigkeit und löst sich langsam, bei 40° in einer Stunde, bei Siedhitze in 15 Minuten. Pflanzenfasern erleiden starke Quellung, Wolle schrumpft bei dem Kochen mit der Lösung zu dichten unentwirrbaren Klümpchen.

33. Lösungen der Alkalien. Ammoniak bringt weder an Pflanzenfasern noch an Wolle und Seide erhebliche Veränderung hervor. Es wird aus diesem Grunde häufig angewendet um Säuren zu neutralisieren und Farbstoffe auszuziehen. Natron- und Kalilauge bringen an Pfanzenfasern Quellung hervor und lockern

[1]) Compt. Rend. 55, 810.

durch Auflösung der Intercellularsubstanz den Zusammenhang der Faserzellen. Sofern die Quellung nicht im Wege steht, ist Kochen mit Lauge das bequemste und unschädlichste Verfahren, die Zerlegung von Fasern in einzelne Zellen vorzubereiten. Man koche zwei bis drei Minuten mit ziemlich starker Lauge, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, entferne die gelb oder braun gewordene Lauge und ziehe zweimal mit heifsem Wasser aus. Von stark verholzten Fasern wird durch diese Behandlung ein grofser Teil der inkrustierenden Substanzen entfernt, während die Cellulose bei Siedhitze nicht merklich angegriffen wird. Vollständige Reinigung ist indessen auf diesem Wege nicht zu erreichen. — Auf Wolle und Seide wirken Lösungen der Alkalien formverändernd und zugleich lösend. In konzentrierten Lösungen und bei Siedhitze sind auch die Karbonate der Alkalien imstande, Wolle und Seide anzugreifen. Verdünnte Lösungen der ätzenden Alkalien bewirken bei gewöhnlicher Temperatur langsame und gleichmäfsige Quellung; die lösende Wirkung wird erst nach längerer Zeit bemerklich. In konzentrierten Lösungen geraten Wollfasern in wurmförmige Bewegung, ihre Dicke nimmt schnell zu, bis zum Dreifachen und selbst bis zum Fünffachen des ursprünglichen Durchmessers, dabei bleibt der schuppige Bau der Oberfläche lange erhalten, und es zeigt sich keine auffällige Verkürzung. Bei erhöhter Temperatur rollen die Fasern sich zusammen und bilden Knäuel. Um vollständige Lösung zu erzielen, mufs man einige Minuten lang kochen. Die Lösung ist von dicklicher, schleimiger Beschaffenheit. Andere tierische Haare zeigen ähnliches Verhalten. Seide wird von Lauge langsamer angegriffen als Wolle und zeigt keinerlei auffallende Bewegungserscheinungen. Die Quellung erfolgt von den Schnittflächen aus, mit Schrumpfen in der Längsrichtung. So entstehen keulenförmige Gebilde und zuletzt Klumpen, welche das Ansehen von geschmolzenen Massen haben. Besonders widerstandsfähig erwiesen sich indische und chinesische Seidenarten[1]) mit flacher Faser (Tussah, Yamamaya). Bei dem Kochen mit Natronlauge war anfangs nur unbedeutende Quellung wahrzunehmen, später erfolgte das Zusammenschrumpfen so plötzlich, dafs es den Eindruck von Schmelzung machte. Die zähen Klumpen zerteilen sich sehr langsam zu einer schleimigen Flüssigkeit. Nimmt man daneben in Betracht, dafs der

[1]) Der Unterschied in Löslichkeit ist so auffallend, dafs man an die Möglichkeit der Trennung von echter Seide denken darf.

Versuch zu einem einseitigen Ergebnis führt, daſs man seine Schlüsse zu bauen hat nicht auf etwas, was man sieht, sondern auf etwas, was man gesehen hat und nun, bei der entscheidenden Beobachtung, nicht wieder auffinden kann, so möchte man am liebsten von diesem Untersuchungsverfahren absehen. Es giebt aber doch Fälle, wo dasselbe als durchaus zuverlässiges Hilfsmittel zur Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fasern unentbehrlich ist, und man braucht den Versuch nicht immer bis zu vollständiger Auflösung der Seide und Wolle fortzusetzen, wenn man vor allem die Quellungs- und Schrumpfungserscheinungen ins Auge faſst, welche bei Seide und Wolle sehr ausgeprägt und für jede der beiden Fasern kennzeichnend sind.

34. Verhalten zu Säuren. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt zerstörend auf alle Arten von Fasern. Wolle verliert darin ihre Schuppen, wird rissig und bildet unförmliche verfilzte Klumpen. Seide bildet ebenfalls Klumpen, nach einiger Zeit ist eine kleisterähnliche Masse entstanden, die von der stark gequollenen Wolle schwer zu trennen ist. Baumwolle löst sich sehr schnell, Flachs und Hanf werden langsamer gelöst.[1]) Jute und Holzschliff lösen sich langsam, unter Braunfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure, welcher ein Drittel ihres Volumens an Wasser zugesetzt ist, pergamentisiert pflanzliche Fasern, wofern dieselben nicht zu sehr verholzt sind, und macht sie für Blaufärbung mittelst Jod geeignet. Meistens wird für diese Reaktion eine Lösung von Zinkchlorid angewendet, welche einfacher zu behandeln ist und weniger leicht zerstörend wirkt als Schwefelsäure, aber auch in einigen Fällen versagt, wo Schwefelsäure sich wirksam erweist.

Salpetersäure wirkt in konzentriertem Zustande, und vor allem bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nitrierend, bei Anwendung verdünnter Säure überwiegt die oxydierende Wirkung (s. § 35).

Konzentrierte Salzsäure wirkt nicht in dem Maſse zerstörend wie konzentrierte Schwefelsäure. Sie kann als Lösungsmittel für Seide benutzt werden. Echte Seide löst sich schnell in heiſser konzentrierter Salzsäure (eine halbe Minute kochen ist ausreichend), Senegalseide wird nach Höhnel etwas später gelöst, sehr viel langsamer lösen sich die indischen und chinesischen Seidearten

[1]) Hierauf beruht die Schwefelsäureprobe von Kindt und Lehnerdt (51), welche vielfach zur Prüfung leinener Gewebe angewendet wird.

(Tussah-, Yamamai-, Ailanthusseide). Wolle, Baumwolle, Flachs und Hanf erleiden keine sichtbare Veränderung. Verholzte Fasern werden bei erhöhter Temperatur dunkel gefärbt; Holz wird graulich, ungebleichte Jute schwärzlich, ungebleichte Phormiumfaser wird rot, später braun und schwarz.

35. Verhalten zu Oxydationsmitteln. Chromsäure und Mischungen von Salpetersäure mit Kaliumchlorat (Schulzes Reagens) zerstören in Pflanzenfasern die inkrustierenden Substanzen und lockern den Zusammenhang der Zellen. Man verwendet eine kaltgesättigte Lösung von Chromsäure, mit ebensoviel Wasser verdünnt, oder verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), welcher man unter dem Kochen kleine Mengen von Kaliumchlorat zusetzt. Die Wirkung dieser Reagentien ist stärker als die analoge Wirkung der Alkalien, und nicht durch Quellung kompliziert; andererseits ist zu beachten, daſs bei andauernder Einwirkung auch die Zellwände angegriffen und durchlöchert werden können. Auf Wolle und echte Seide wirken diese Reagentien in hohem Maſse zerstörend. Indische und chinesische Seide wird so wenig angegriffen, daſs aus einem Gemenge der Fasern zunächst durch kurzes Kochen mit Salzsäure (34) die echte Seide, sodann durch Erwärmen mit Chromsäurelösung oder mit Schulzes Reagens die Wolle entfernt werden kann. Verdünnte Salpetersäure wirkt langsamer und kann charakteristische Veränderungen von Form und Farbe hervorbringen. Man erwärme auf 50—60° und untersuche zwischendurch den Rand des Probetropfens, wo die Wirkung der Säure sich zuerst geltend macht. Salpetersäure zerstört viele Farbstoffe, ohne die Fasern unkenntlich zu machen (vgl. 55). Baumwolle und gebleichter Flachs werden durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nicht verändert, ungebleichter Flachs wird weiſslichgelb, Hanf strohgelb, ungebleichte Jute, Kokosfaser, Holzschliff werden dunkelgelb bis rötlichbraun. Ammoniak zieht viel von der Farbe aus. Wolle und Seide werden ebenfalls gelb gefärbt; Ammoniak ändert die Farbe zu Okergelb oder zu hellem Gelbbraun um, zieht aber nichts aus, so daſs die Farbe nicht geschwächt, sondern um ein beträchtliches verstärkt wird. Recht charakteristisch sind die Quellungserscheinungen, welche Salpetersäure an Wolle und Seide hervorbringt. An Wollfasern nimmt die Dicke um das Dreifache zu, dementsprechend wird der schuppige Bau gröber. Kurz vor dem Eintrocknen rollen die Wollhaare sich zu Ringen und Spiralen, welche

ein sehr auffallendes und charakteristisches Bild darstellen. Bei echter Seide geht die Quellung bis zum Achtfachen der ursprünglichen Dicke, hiermit geht indessen starke Schrumpfung in der Längsrichtung zusammen, so dafs die Fasern zu kurzen trommelförmigen und fafsförmigen Stummeln umgebildet werden. Treibt man die Wirkung der Säure weiter, so werden Wolle und echte Seide zu dicklichen gelben Flüssigkeiten gelöst, deren Farbe durch Ammoniak in Gelbbraun übergeführt wird. Indische und chinesische Seide zeigt auch hier gröfsere Widerstandsfähigkeit. Die Wirkung der Salpetersäure bleibt lange Zeit auf Gelbfärbung beschränkt, Quellung und Schrumpfung sind geringfügig. Sie machen sich, wie bei der Behandlung mit Lauge (33) erst bei weitgetriebener Konzentration, kurz vor der Auflösung der Fasern geltend.

B. Färbungsmittel.

36. Natriumplumbat, Chlor, Jod. Man kann den Farbstoffen im engeren Sinne, welche in Lösung nahezu dieselbe Farbe zeigen wie auf den damit gefärbten Fasern, solche färbende Reagentien gegenüberstellen, welche mit einzelnen Bestandteilen oder Umsetzungsprodukten der Fasern Verbindungen eingehen, deren lebhafte Farbe mit den Farben von Faser und Reagens nichts gemein hat. Ein Reagens dieser letzteren Art für Wolle und andere tierische Haare ist eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge. Man kann dasselbe je nach Bedarf herstellen, indem man einige Körnchen von Bleiacetat in einem Tropfen erwärmter Natronlauge löst. Wolle wird durch Erwärmen mit dieser Lösung braun gefärbt, durch Bildung von Bleisulfid. Die Reaktion ist empfindlich und entscheidend, da Seide und Pflanzenfasern keinen Schwefel enthalten. Von anderen Reagentien, welche tierische Fasern zu färben vermögen, ist die Salpetersäure zu nennen, welche bereits (35) unter den Oxydationsmitteln besprochen ist, und ferner noch Chlor und Jod. Beide färben Wolle, Seide und verholzte Pflanzenfasern gelb oder braun. Aufserdem kann Chlor, mit Zuhilfenahme von Ammoniak zu einer charakteristischen Reaktion auf Jute benutzt werden. Die Chlorierung kann mit konzentrierter Salzsäure und Kaliumchlorat ausgeführt werden. Ist die Jutefaser in diesem Gemisch grünlichgelb geworden, so wird die saure Flüssigkeit mit Filtrierpapier abgesaugt und ein Übermafs von Ammoniak zugesetzt. Hierdurch wird auf ungebleichter Jute eine blutrote, auf

gebleichter Jute des Handels eine rotbraune Färbung hervorgerufen, welche schnell abblaſst. Ähnliche Wirkung erhält man auf ungebleichter Phormiumfaser.

37. Chlorzink-Jodlösung. Seit einer langen Reihe von Jahren ist die Färbung von Cellulose mittelst Jodlösung und Schwefelsäure (34) oder mittelst der von Schulze empfohlenen Chlorzink-Jodlösung in Gebrauch. Sie beruht auf einer Veränderung der Cellulose durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wobei eine Substanz (Amyloïd) entsteht, welche durch Jod violett oder blau gefärbt wird. Schnellerer und bequemerer Handhabung halber wird die Chlorzink-Jodlösung von vielen Mikroskopikern bevorzugt. Die Lösung ist von Chemikalienhandlungen zu beziehen, kann aber auch leicht hergestellt werden durch Auflösen von 30 T. Zinkchlorid, 5 T. Kaliumjodid und 1 T. Jod in 14 T. Wasser.[1]) Ein Übermaſs von Jod setzt sich zu Boden und löst sich in dem Maſse wie bei oft wiederholtem Öffnen der Flasche Jod abdunstet. Die Wirkung des Reagens ist wesentlich von seinem Wassergehalt abhängig. Setzt man Zinkchlorid zu bis zu ölähnlicher Beschaffenheit, so erhält man mit einem Tropfen der Lösung augenblickliche Blaufärbung, nicht allein auf Baumwolle, sondern auch auf Flachs, aber auch starke Quellung und Zerflieſsen, welches bei Flachs von den Verschiebungen ausgeht. Mit etwas gröſserem Wassergehalt erfolgt auf Baumwolle graublaue Färbung. Eine abermalige geringe Verdünnung führt zu violetter oder bordeauxroter Färbung von Flachs und Baumwolle, blauer Färbung auf Strohzellstoff. Man hat alsdann ein Reagens von der Beschaffenheit, wie es durch Herzberg (Papierprüfung) empfohlen ist. Bei dieser Verdünnung erfolgen Quellungen langsam und in mäſsigem Umfange. Zerstörungen sind ausgeschlossen. Verlangt man einen Farbenunterschied zwischen Holzzellstoff und Zerfaserungsprodukten von alten Lumpen (79), so muſs die Verdünnung noch weiter getrieben werden, bis auf Baumwolle eine rötlich mahagonibraune Farbe entsteht (Fig. 22, Taf. I). Man sieht die Wirkung des Reagens in verschiedenen Stadien der Verdünnung, wenn man ein Tröpfchen ölähnlicher Chlorzink-Jodlösung auf stark angefeuchtete Baumwollfasern gesetzt hat. Es entsteht sogleich ein blauer Fleck, in welchem man das Quellen und Zerflieſsen

[1]) Eine andere Vorschrift: 90 T. Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 2,0, 10 T. Wasser, worin 6 T. Kaliumjodid gelöst werden und ein Übermaſs von Jod.

vor sich gehen sieht, und um denselben bilden sich violette, rötliche, bräunliche und gelbliche Zonen. Zum guten Teil ist diese Erscheinung aus dem Umstand zu erklären, daſs eine mäſsige Verdünnung das Zinkchlorid auſser Thätigkeit setzt, während die Wirksamkeit des freien Jods erhalten bleibt, indessen ist hierbei zu bemerken, daſs Präparate, welche durch konzentrierte Chlorzink-Jodlösung gefärbt sind, auf Zusatz von Wasser ihr lebhaftes Blau mit Bordeauxrot vertauschen. Für die Anwendung der Chlorzink-Jodlösung folgt aus diesen Versuchen, daſs man, um gleichmäſsige Färbung der Präparate zu erzielen, mit Filtrierpapier bis zur Entfernung sichtbarer Feuchtigkeit absaugen und einen reichlich bemessenen Tropfen des Reagens über die feuchten Fasern ausbreiten muſs. Auſserdem ist es ratsam, ein Deckglas aufzulegen, um das Abdunsten von Jod und Anziehen von Wasser seitens des Zinkchlorids zu beschränken. Trotz dieser Übelstände ist Chlorzink-Jodlösung wegen der Schnelligkeit und Mannigfaltigkeit ihrer Wirkung von groſsem Wert. Eine Lösung von mittlerer Konzentration färbt Strohzellstoff blau (Fig. 22, Taf. I), Holzzellstoff blauviolett, Baumwolle und Flachs rotviolett bis weinrot (Flachs ins bräunlichrote), Hanf und unreinen Zellstoff je nach Bleichung von violettlich bis gelb, Jute bräunlich, Wolle und Seide strohgelb. Auf verholzten Fasern kann die violette oder blaue Zellstoffreaktion hervorgebracht werden, nachdem durch Kochen mit Lauge oder mit Salpetersäure und Kaliumchlorat die inkrustierenden Substanzen entfernt sind. Färbungen, welche durch Chlorzink-Jodlösung hervorgebracht sind, verblassen an freier Luft in einer halben Stunde; unter Deckgläsern können derartige Präparate bis zum nächsten Tage brauchbar bleiben.

38. Reagentien für Holzstoff. Als färbendes Reagens für Holzstoff (Bastose, Lignose) ist von Wiesner Anilinsulfat empfohlen worden. Es färbt Holz, Jute, ungebleichten Hanf zitrongelb; auf Baumwolle, gebleichtem Flachs, Wolle und Seide bringt es keine Färbung hervor. Weitere Verbreitung hat ein anderes, ebenfalls von Wiesner empfohlenes Färbungsmittel gefunden, Phloroglucol, mit Zuhilfenahme von Salzsäure. Es färbt Holz, Jute und Hanf violett. Die Wirkung dieser Reagentien beruht auf der Bildung stark gefärbter Kondensationsprodukte mit noch wenig bekannten aldehydähnlichen Bestandteilen des Holzes. Dem Anilin analog wirken viele andere Amine; ebenso können an Stelle des Phloroglucols andere

Phenole angewendet werden. Phenol färbt, mit Zusatz von konzentrierter Salzsäure blaugrün (Runge), Pyrogallol, mit einer sauren Lösung von Stannichlorid, färbt violett (Reichl), dunkler als Phloroglucol. Alle Phenole bedürfen wasserentziehender Mittel, um mit Holzstoff farbige Kondensationsprodukte zu geben; die Färbung erfolgt aufserdem im ganzen langsamer als mit Aminen. Pyrrol und Indol (Niggl) färben dunkelrot, sie bedürfen noch Mitwirkung von freier Salzsäure. Naphtylamin und die Phenylendiamine geben, als neutrale Salze angewendet, starke Färbungen. Mit dem Chlorhydrat von β-Naphtylamin erhält man lebhaftes Orangegelb, mit dem Chlorhydrat von m-Phenylendiamin kräftiges Rotbraun. Dimethyl-p-Phenylendiamin (C. Wurster) wird am besten als Sulfat angewendet; es färbt karmoisinrot. Bei Anwesenheit von freier Salzsäure geben die beiden letztgenannten Reagentien dunkelgelbe Färbung. Man kann dieselben, sowie auch das Chlorhydrat von β-Naphtylamin in Pulverform recht lange bewahren. Zum Gebrauch löse man einige Körnchen durch Erwärmen in einem Tropfen Wasser. Erste Bedingung bei der Ausführung von Färbeversuchen mit diesen Reagentien ist gutes Auswaschen, wenn oxydierende Mittel angewendet waren, da diese mit aromatischen Aminen und auch mit Phloroglucol Farbstoffe liefern können, auch dann, wenn auf den Fasern keine inkrustierenden Substanzen anwesend sind. Im übrigen sorge man für neutrale Reaktion. Freies Alkali, welches die Färbung verhindern kann, wird durch Essigsäure unschädlich gemacht, freie Mineralsäuren durch Natriumacetat. In beiden Fällen erwärmt man nach dem Auftragen des färbenden Reagens bis zum Trocknen. — Um besser beurteilen zu können, welches Reagens im gegebenen Fall anzuwenden ist, kann man sich durch Bestreichen verschieden gefärbter Holzpapiere (Zeitungspapier, ordinäre Packpapiere und Tapetenpapiere) mit Lösungen der Reagentien Musterblätter anfertigen. Man erfährt hierbei zugleich, wie lange man warten mufs, um die volle Wirkung der Reagentien zu erhalten. Die Reaktionen sind leicht auszuführen und sie versagen nur in Fällen, wo es sich um verholzte Fasern handelt, die bereits stark mit Farbstoffen beladen sind, welche sich nicht ohne eingreifende Veränderung der Fasern abziehen lassen.

39. Anwendung von Teerfarbstoffen. Färbeversuche mit Teerfarbstoffen sind an losen, auseinander gerupften Fasern leicht auszuführen und erfordern wenig Zeitaufwand. Die Farbstoffe, welche

hierfür in Anwendung kommen (§ 6, 19—30), sind alle in heifsem Wasser löslich. Man löst so viel davon, dafs die Fasern in einem Tropfen der stark gefärbten Flüssigkeit kaum sichtbar sind. Für einzelne Versuche fertigt man die Lösungen nach Bedarf auf dem Objektträger an, für häufig wiederkehrende Versuche wird man Farbstofflösungen vorrätig halten. Das Färben erfolgt in einzelnen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur, meistens bei 80—90°. Eine Minute bei Siedhitze ist für lose Fasern vollauf ausreichend. Das Auswaschen geht ebenfalls schnell von statten. Um das Fortschwemmen der Fasern zu verhüten, schiebt man sie zu einem Häufchen zusammen und hält dieses mit dem flach angelegten Platindraht auf seinem Platze fest. Nachdem die Farblösung abgelaufen ist, läfst man die letzten Anteile derselben von einem doppelt gefalteten und glatt abgeschnittenen Streifen Filtrierpapier aufsaugen. Ebenso verfährt man mit den Waschwässern. Die ganze Arbeit ist auf dem Objektträger in höchstens fünf Minuten auszuführen. Für gröfsere Proben (Fäden und Stoffproben) kann man Uhrgläser verwenden, die bei dem Auswaschen sehr angenehm sind. Kleine Abänderungen des Verfahrens (Zusätze von Essigsäure, von Natriumkarbonat, Natriumsulfat, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak) sollen bei den einzelnen Farbstoffen erwähnt werden.

40. Basische Farbstoffe.

a. Basische Triphenylmethanfarbstoffe färben Seide, Wolle, Jute und Holz sehr stark und wasserecht. Verdünntes Ammoniak zieht einen Teil der Farbe ab. Hanf und unreine Zellstoffe (Sekunda-Zellstoff) färben sich halbecht. Gebleichte Zellstoffe, Baumwolle und gebleichter Flachs nehmen ebenfalls Farbe an, geben dieselbe jedoch schon an kaltes Wasser ab, dabei wird die Baumwolle vor dem Flachs gebleicht.[1]) Von den hierher gehörenden Farbstoffen sind Malachitgrün und Fuchsin am meisten zu empfehlen. Wenn die Wahl nicht durch Rücksicht auf bereits vorhandene oder später anzuwendende Farben beschränkt ist, verdient Malachitgrün wegen gröfserer Löslichkeit den Vorzug. Es löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge, während Fuchsin warmes Wasser verlangt und bei dem Erkalten der Lösungen leicht in Gestalt von Flocken und

[1]) Espartofaser macht eine Ausnahme durch das fast niemals fehlende Vorkommen von einzelnen verholzten Faserzellen, welche wasserecht gefärbt werden. Vgl. 74, c.

Häuten ausfällt. Reinlichkeit und sorgfältiges Auswaschen sind bei dem Gebrauch von Fuchsin unerläfslich und man hat immer die Möglichkeit im Auge zu behalten, dafs auch bei aller Sorgfalt zufällige Absätze von Farbstoff entstehen können.[1]) Beide Farbstoffe werden aus neutralen oder mit wenig Essigsäure angesäuerten Lösungen von den oben genannten Faserstoffen schon bei gewöhnlicher Temperatur in grofser Menge aufgenommen. Wärme befördert das Anfallen der Farbe, ein starker Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure kann dasselbe verhindern. Zuerst färbt sich die Seide, dann folgen Holz und Jute, zuletzt und am schwächsten wird Wolle gefärbt. Kali- und Natronlauge bewirken Entfärbung, Ammoniak verändert auf den Fasern festgelegtes Fuchsin in geringem Mafse, während es aus Malachitgrün unter denselben Umständen die ungefärbte Base abscheidet. Der erste Zusatz von Ammoniak entfärbt nur die Wolle, Jute vollständig zu entfärben hält schon recht schwer, Seide pflegt eine blasse Färbung zu behalten. Bei dem Abdunsten des Ammoniaks stellt sich die Färbung wieder ein, vom Rande des Tropfens ausgehend.

b. Safranin und Methylenblau nehmen eine Sonderstellung ein, insofern sie Flachs und Baumwolle halbecht färben. Safranin löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser auf. Man färbt damit in neutraler warmer Lösung. und hat dann nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auf Seide, Wolle, Holz und Jute dunkles Rosa, auf Baumwolle blasses violettliches Rot, auf Hanf und Flachs. Gelbrot, mit recht starkem Dichroismus (30). Über Kombinationsfärbung mit Safranin und Chrysophenin s. 48, d. — Methylenblau löst sich in Wasser fast ebenso willig wie Malachitgrün und hat wenig Neigung, zufällige Absätze zu bilden. In der neutralen oder schwach angesäuerten Lösung ist die Reihenfolge für das Anfallen dieselbe wie bei Malachitgrün. Will man möglichst starke Färbung auf Flachs haben, so setze man Ammoniak zu und vertreibe es durch Einengen. Die Färbung, welche Methylenblau auf Flachs hervorbringt, ist anderer Art, als die Färbung, welche Baumwolle in derselben Farbstofflösung annimmt. Der Flachs zeigt schwachen Dichroismus, welcher der Baumwolle abgeht. Wäscht man dunkelblaue Präparate mit reichlichem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur aus, so verliert die Baumwolle mehr Farbe als der Flachs und zeigt als-

[1]) Leichter zu behandeln ist Rhodamin. Es färbt in neutraler und in schwach alkal. Lösung karmoisinrot, in saurer Lösung violettlich.

bald einen Stich ins Grünliche. Bei Lampenlicht ist alsdann unter 60—80 f. Vergr. der Unterschied in der Färbung sehr auffallend. In durchfallendem Licht erscheint der Flachs nach wie vor blau, die Baumwolle hingegen in einem eigentümlichen, bald graulichen bald bräunlichen Violett. Nasse Präparate zeigen die Erscheinung am besten. Durch anhaltendes Auswässern kann man es dahin bringen, dafs die Baumwolle entfärbt wird, während der Flachs hellblau gefärbt bleibt (Fig. 20, Taf. I). — Bismarckbraun zeigt ähnliches Verhalten, giebt aber weniger Kontrast zwischen Flachs und Baumwolle.

41. Säurefarbstoffe. Während basische Farbstoffe vorzugsweise von Seide und Jute aufgenommen werden, eignen mehrere Säurefarbstoffe sich besonders zum Färben von Wolle. Sie werden in angesäuerter Lösung angewendet, einige derselben (Fuchsin S, Säuregrün) verlangen einen ziemlich starken Zusatz von Schwefelsäure, um ihre volle Wirkung zu zeigen.[1]) Andererseits werden sie durch Alkalien leichter als basische Farbstoffe von den Fasern abgezogen.

Eosin (Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceïns) steht den basischen Farbstoffen recht nahe. Fs färbt in warmer, mit wenig Essigsäure versetzter Lösung Seide und Wolle ziemlich gleich stark. Durch Ammoniak wird Jute fast ganz, Seide wird teilweise entfärbt. Ähnlich ist das Verhalten von Azofuchsin und Azo-Säureviolett. Sie vertragen ziemlich viel Salzsäure und erfordern dann nur mäfsiges Erwärmen. Von Seide wird die Farbe durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur recht langsam, schneller in der Wärme abgezogen. Beständiger ist die Färbung durch Naphtolorange II (β-Naphtolorange), am beständigsten ist Croceïnscharlach 7 B (Bayer).

Sulfonierte Triphenylmethanfarbstoffe färben in stark sauren Lösungen schnell und intensiv. Das Rot von Fuchsin S wird durch Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig gebleicht, durch Kochen kommt es auf Wolle wieder zum Vorschein. Die gröfste Ungleichheit in ihrem Verhalten zu Wolle und zu Seide zeigen, ihrem ausgesprochenen sauren Charakter gemäfs, die Nitrofarbstoffe und unter diesen wieder in erster Reihe die Sulfonsäuren der Nitroverbindungen. Sehr zu empfehlen ist das Naphtolgelb S

[1]) Diphenylaminorange (Orange IV) und Metanilgelb färben auch in alkalischen Lösungen, und zwar auf Fasern aller Art, echt auf Seide und Wolle, halbecht auf Baumwolle und Zellstoff.

(Kaliumsalz der Dinitro-α-Naphtolsulfonsäure) in heifser, mit wenig Säure versetzter Lösung. Es bringt auf Wolle ein sattes Zitrongelb hervor, welches heifses Wasser und selbst verdünntes Ammoniak verträgt. Heifses Wasser zieht von Jute und Seide den gröfsten Teil der Farbe ab, der Rest kann durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak weggenommen werden, wobei Wolle eine lebhaft gelbe Farbe behält. Will man nach dem Naphtolgelb Croceïnscharlach anwenden, so braucht das Auswaschen nicht so weit getrieben zu werden. Über diese Kombinationsfärbung vgl. § 48, a. Mit Pikrinsäure an Stelle von Naphtolgelb S fällt der Gegensatz von Wolle und Seide weniger stark aus.

Allen Säurefarbstoffen kommt die Besonderheit zu, dafs sie, trotz ihrer Haltbarkeit auf Wolle, dieselbe bei gewöhnlicher Temperatnr sehr langsam und schwach färben, während Holz, Jute und Seide bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von Farbstoff aufnehmen. Sogar Hanf kann bei gewöhnlicher Temperatur stärker gefärbt sein als Wolle (besonders auffallend mit Azo-Säureviolett). Bei Siedhitze wird das Verhältnis umgekehrt, es werden alsdann alle anderen Farbstoffe durch die Wolle überholt.

42. Salzfarbstoffe (Benzidinfarbstoffe). Eine besondere, für die Unterscheidung von Faserstoffen sehr wichtige Gruppe machen die sogenannten Benzidinfarbstoffe aus, Alkalisalze der Sulfonsäuren von Polyazoverbindungen, als deren ältester Vertreter das Kongorot hingestellt werden kann. Während die Säurefarbstoffe in saurer Lösung anzuwenden sind und vorzugsweise animalische Fasern färben, fallen Kongorot und seine Verwandten aus neutralen oder schwach alkalischen Lösungen unter Mitwirkung von Alkalisalzen vorzugsweise auf Baumwolle, Flachs, Hanf und Zellstoff an.[1]) Die Färbung erfolgt auf Zusatz von Natriumkarbonat und Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur, durch Erwärmen wird sie beschleunigt und verstärkt. Einzelne Farbstoffe dieser Gruppe fallen aus alkalischer Lösung auch auf Seide und Wolle an (Diazobraun G, Benzograu B), mehrere er-

[1]) Wolle kann ein abnormales Verhalten zu Benzidinfarbstoffen annehmen, wenn sie mit ungebleichten Pflanzenfasern in alkalischen Flüssigkeiten erwärmt wird. Sie wird gleichsam vegetabilisiert, wie Pflanzenfasern durch Aufnahme von Fibrin oder Eiweifs animalisiert werden. Am stärksten wirkt Kochen mit Holz, weniger stark Kochen mit Hanf oder Jute. Solche vegetabilisierte Wolle zieht Benzidinfarbstoffe ebenso stark an wie Baumwolle und diese Eigenschaft wird ihr durch wiederholtes Auskochen mit Säuren und Alkalien nicht entzogen.

halten diese Eigenschaft, wenn sie in saurer Lösung angewendet werden (Deltapurpurin, Tuchrot, Chrysophenin, Diazoblauschwarz, Benzoschwarz S). — In schwach alkalischer Lösung können Benzidinfarbstoffe an Stelle von Chlorzinkjodlösung verwendet werden, wenn man Dauerpräparate zu haben wünscht. Den gröfsten Wert haben sie für die Unterscheidung von Papierfasern. Bei der Untersuchung von Gespinsten und Geweben dienen sie, um Baumwolle, Flachs und Hanf eine charakteristische Farbe zu geben. Baumwolle färbt sich mit Flachs, und auch Hanf[1]), letzterer jedoch weit stärker. Jute schliefst sich mit Holzschliff der Wolle und Seide an. Durch zweckmäfsige Mischung von zwei und drei Farbstoffen können Jute und Holz gesondert hervorgehoben werden, auch durch Nachbehandlung mit Holzstoffreagentien (Naphtylamin, Phenylendiamine) kann man diesen Zweck erreichen. Man bringt zu dem Ende ein Körnchen der neutral reagierenden Chlorhydrate auf die flüchtig ausgewaschene, stark angefeuchtete Probe, mengt durch Umwenden und Drücken mit einem Platindraht und wäscht nach einer Minute aus. Jute und Holz haben alsdann ihre Farbe geändert, während die übrigen Fasern nicht beeinflufst sind.

Für Rot sind Kongorot und Kongo Rubin zu empfehlen. Ersteres giebt Scharlach, letzteres ein dunkleres, in das Purpurfarbene spielendes Rot. Daneben ist Benzopurpurin zu nennen, welches besonders leicht und stark auf Flachs anfällt. Es ist weniger löslich als die Kongo-Farben und bildet leicht flockige Niederschläge. Benzoorange ist ebenso leicht zu behandeln wie Kongorot. Brillantpurpurin R fällt besonders leicht auf Zellstoffen an, aus neutraler Lösung.

Gelb kann man mittelst Chrysophenin erhalten. In alkalischer Lösung färbt es zitrongelb, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme. Essigsäure färbt eine Lösung von Chrysophenin in heifsem Wasser orangegelb, Salzsäure und Schwefelsäure bewirken einen violetten Niederschlag, welcher sich bei Siedhitze mit gelber Farbe löst. Saure Lösungen von Chrysophenin färben dunkelgelb, und zwar alle Fasern, Wolle und Seide eingeschlossen. Chrysamin und Thiazolgelb sind für die hier verfolgten Zwecke weniger geeignet. Tuchorgane färbt okergelb, Tuchbraun G färbt gelblich braun. Beide zeichnen sich durch leichtes Anfallen und festes Haften auf Zellstoff, Flachs und Baumwolle aus. Tuchbraun hat den Übel-

[1]) Unterscheidung durch Dichroismus, s. § 30.

stand, pulvrige, schwerlösliche Niederschläge zu bilden. Für **Braun** ist Benzobraun empfehlenswerter. Es ist, mit Zusatz von wenig Natriumkarbonat und Natriumsulfat, leicht zu behandeln. Jute wird gelbbraun, Hanf, Flachs und Baumwolle rötlichbraun, Wolle und Seide blafs gelb gefärbt. Eigentümlich ist die Wirkung von Diazobraun G. Mit Zusatz von Natriumkarbonat färbt die heifse wässerige Lösung Wolle und Seide gelb, Holz und Jute gelbbraun, Hanf und Flachs schmutzig grau, bald ins Bräunliche, bald ins Bläuliche spielend (dichroitisch, vgl. § 30), Baumwolle und Zellstoff in blaugrauen Farbentönen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs man hier, und ebenso bei dem sich ähnlich verhaltenden Benzograu, nicht mit homogener Substanz zu thun hat.

Lebhaftes violettliches **Blau**, auf Hanf und Flachs mit starkem Dichroismus, erhält man mit Benzoazurin. Der Farbstoff löst sich eben so leicht wie Kongorot, wird aber nicht so willig durch Pflanzenfasern aufgenommen, doch kann man leicht mit Natriumkarbonat und Natriumsulfat nachhelfen. Bei dem Erwärmen mit Natriumkarbonat färbt eine Lösung von Benzoazurin in Wasser sich vorübergehend blutrot. Für Dunkelblau kann man Diazoschwarz, Victoriaschwarz oder Benzoschwarz S nehmen. Diazoschwarz färbt in alkalischer Lösung Zellstoff dunkelblau, Flachs und Baumwolle graulich blau Wird Diazobraun zugefügt, so erhalten Seide, Wolle und Jute gelbe und bräunliche Farbentöne (Fig. 30, Taf. III). Die blauen Salzfarbstoffe fallen zuerst, und mit besonders reiner Farbe, auf Zellstoff an. Sie können auch in saurer Lösung angewendet werden und geben alsdann auch auf Baumwolle und Flachs reines Blau; zugleich werden Seide, Wolle und Jute gefärbt, schmutzig rot durch Diazoschwarz, violett durch Benzoazurin.

Zweiter Abschnitt.

Gang der Untersuchung von Gewebefasern, Fäden und Geweben.

43. **Einteilung nach dem Material.** Die Untersuchung von ungefärbten Gespinsten und von Fäden, die aus ungefärbten Geweben ausgezogen sind, läfst sich in der Mehrzahl der Fälle auf die Erkennung loser Fasern von einerlei Beschaffenheit zurückführen, weil

nur ausnahmsweise Vermengung mehrerer Faserstoffe vor dem Spinnen statthat. Dasselbe gilt von Farben, die selten auf benachbarten Fasern eines Fadens regellos gemengt vorkommen. Wohl kommen in einzelnen Arten von Geweben (Cheviot, Loden) Gemenge verschieden gefärbter Fasern zur Anwendung, aber es handelt sich dabei stets um eine Auswahl von zwei oder drei zusammenstimmenden Farben, so daſs man nicht hellgrüne neben hochroten, orangefarbene neben blauen Fasern antreffen wird. Mit Gemengen verschiedenartiger und verschieden gefärbter Fasern kann man zu thun haben, wenn durch Aufrauhen und Scheren von Geweben Proben genommen sind, ebenso in Scherwolle von Tuchfabriken und in Kunstwolle und Kunstseide (Shoddy), die am Schlusse dieses Abschnittes kurz besprochen werden soll. Eine besondere Behandlung erfordern dunkel gefärbte Fäden, weil dieselben durch Entfärbung für die Untersuchung vorbereitet werden müssen. Auch dieser Gegenstand soll am Schlusse des Abschnittes berücksichtigt werden.

44. Voruntersuchung.

a. Lose Fasern von beträchtlicher Länge fasse man zu einem kleinen Bündel zusammen, schneide ein Ende desselben scharf ab und mache etwa 2 mm hinter dem ersten einen zweiten Schnitt. Die hierbei fallenden kurzen Abschnitte werden in einem Tropfen Wasser verteilt. Ebenso verfährt man mit weiſsen oder lichtgefärbten Fäden. Liegen von ungefärbten oder lichtfarbigen Geweben Probestreifen vor, so ziehe man an zwei zusammenstoſsenden Schnittkanten je zwei oder drei Fäden aus, wodurch Einschuſs und Kette auf eine Länge von 1,5—2 mm freigelegt werden. Von diesen freigelegten Enden nimmt man alsdann mittelst einer scharfen Schere Faserproben von der angegebenen Länge. Man darf darauf rechnen, daſs die Einschuſsfäden gleichartig sein werden, während die Kettenfäden von wechselnder Beschaffenheit sein können.

b. Die Appretur von Geweben enthält fast immer als Hauptbestandteil Stärke, daneben Pflanzenschleim, Fette, hin und wieder auch Thon, als Verdickungs- und Beschwerungsstoff. Man prüft auf dieselbe mit einer stark verdünnten (blaſsgelben) Lösung von Jod und Kaliumjodid, welche auf dem appretierten Gewebe einen blauen Fleck hervorbringt. Um Appretur und Fett zu entfernen, koche man die Faserabschnitte etwa zwei Minuten lang mit einer zehnprozentigen Lösung von Natriumkarbonat und wasche mit kaltem Wasser aus.

c. Etwa 0,1 mm^3 der feuchten Fasern werden, in einem flachen Wassertropfen ausgebreitet, unter das Mikroskop gebracht. In gewöhnlichem Licht kann bei 60—80 facher Vergröſserung Wolle an dem schuppigen Bau (8, Fig. 1), Baumwolle an der Schraubenwindung der flachen Fasern (10, Fig. 3) und an dem Silberglanz in auffallendem Licht erkannt werden. Ferner können dicke, längsgestreifte Bündel einen Fingerzeig auf Hanf und Jute geben. Man gehe zur Voruntersuchung in polarisiertem Licht, zwischen gekreuzten Nikols, über.

d. Hierbei ist dreierlei ins Auge zu fassen: 1. die relative mittlere Dicke der Fasern — Woll- und Hanffasern sind etwa doppelt so dick, Seidenfasern sind um ein Drittel dünner als Baumwollfasern; 2. die Polarisationsfarbe, welche auf stark polarisierenden Fasern der zweiten Ordnung angehört, während schwach polarisierende Fasern Farben von Hellgrau bis Gelb erster Ordnung zeigen; 3. die Gleichmäſsigkeit der Färbung.

1. Dicke Fasern.
   1a. Schwach polarisierend: Wolle. Manilafaser.
   1b. Stark polarisierend: Hanf, Jute.
2. Dünne Fasern.
   2a. Schwach polarisierend.
      aa. Gleichmäſsig gefärbt: Echte Seide.
      bb. Ungleichmäſsig gefärbt: Baumwolle.
   2b. Stark polarisierend.
      aa. Gleichmäſsig gefärbt: Flachs.
      bb. Ungleichmäſsig gefärbt: Exotische Seide.

Die Erläuterung zu dieser Aufstellung suche man unter den in §§ 8—13 angegebenen Dickenmaſsen und in der am Schlusse von § 28 gegebenen Übersicht der Polarisationsfarben.

45. Gruppenteilung für Färbungsversuche. Um nach Maſsgabe des Befundes der Voruntersuchung Versuche mit Farbstoffen in zweckmäſsiger Auswahl machen zu können, müssen die Fasern nach ihrem Verhalten zu Farbstoffen in Gruppen geteilt werden. Als Grundlage für die Einteilung ist das Verhalten zu Malachitgrün und zu Kongorot gewählt worden.

Gruppe A. Durch Malachitgrün **wasserecht** gefärbt.

Hierher gehören von Gewebefasern: Seide, Wolle und Jute.

Aa. Durch aromatische Amine nicht umgefärbt: Seide, Wolle.
Ab. Durch Amine umgefärbt: Jute.

Gruppe B. Durch Malachitgrün **halbecht** gefärbt.

Hanf, Manilafaser.
Ba. Stark polarisierend: Hanf.
Bb. Schwach polarisierend: Manilafaser.

Gruppe C. **Unecht** mit Malachitgrün, vollständige Umfärbung durch Benzidinfarbstoffe.

Hierher gehören Baumwolle und Flachs.
Ca. Schwach polarisierend: Baumwolle.
Cb. Stark polarisierend: Flachs.

In B und C kommt nach Anwendung von Benzidinfarbstoffen neben der Polarisation der Dichroismus als unterscheidendes Kennzeichen zu Hilfe; stark dichroitisch: Hanf und Flachs, wenig dichroitisch: Baumwolle und Manilahanf. Läfst der Befund der Voruntersuchung auf Fasern der Gruppen A oder B neben Fasern der Gruppe C schliefsen, so ist zuerst Malachitgrün und nach dem Auswaschen Kongorot oder Kongorubin anzuwenden. Niemals darf ein Triphenylmethanfarbstoff nach einem Benzidinfarbstoff angewendet werden, weil viele Benzidinfarbstoffe als Beizen für basische Farbstoffe wirken.

46. Ausführung der Färbung mit Malachitgrün und Kongorot.

a. Zu der Probe, welche für die Voruntersuchung gedient hat, bringe man einige Stäubchen Malachitgrün und ein wenig Essigsäure, erwärme bis zum Aufkochen, wobei man Sorge tragen mufs, Randsäume von Farbstoff nicht bestehen zu lassen, sondern dieselben mit dem Platindraht in der heifsen Flüssigkeit wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten wird die Farblösung abgesaugt und zum Auswaschen geschritten, einmal mit heifsem, ein zweites Mal mit kaltem Wasser. Mikroskopische Besichtigung wird jetzt Fasern der Gruppen A und B stark, Fasern von Gruppe C schwach grün gefärbt zeigen.

b. Für den zweiten Färbeversuch wird ein wenig Kongorot oder Kongorubin mit einem Körnchen Natriumkarbonat in heifsem Wasser zu einer stark roten, aber noch durchsichtigen Flüssigkeit gelöst, und diese in lauwarmem Zustande zu den grün gefärbten Fasern gebracht.

In weniger als einer Minute ist die Umfärbung der Fasern von Gruppe C vollendet. Hanf wird buntfarbig, mit unreinen Mischfarben von Grün, Blau und Violett; Manilahanf steht auf der Grenze von Gruppe B und A, zerfaserte Partien werden rot, ebenso das meistens reichlich vorhandene Bastparenchym, während dichte Faserbündel das Grün festhalten. Ist die Reaktion in Gruppe B zweifelhaft, so kann sie durch gelindes Erwärmen beschleunigt und verstärkt werden. In Gruppe A bleibt das Grün unverändert, wenn die Jute gut gereinigt ist. Anhängende Parenchymzellen, welche die Querstreifung verursachen, welche auf vielen Fasern von Jute zu finden ist, werden stark rot gefärbt (Fig. 24, j; Taf. II).

47. Weitere Unterscheidung der einzelnen Faserstoffe. Zu weiterer Unterscheidung sind Polarisationserscheinungen und daneben deutlich ausgeprägte Eigentümlichkeiten des Gefüges heranzuziehen. Aufserdem stehen für einzelne Fälle noch spezifische Färbungsreaktionen zur Verfügung. Wolle ist durch schwache und sehr gleichmäfsige Polarisation bei ansehnlicher Dicke (30—50 μ) und durch das schuppige Gefüge gekennzeichnet, welches durch die Färbung an Deutlichkeit gewinnt. Manilahanf hält das Malachitgrün fast ebenso fest, wie Jute, polarisiert aber viel weniger stark (einzelne Fasern grau bis weifs, Faserbündel gelb bis rot) und wird durch Naphtylamin und die Phenylendiamine viel weniger gefärbt. Beide sind nach Färbung mit Kongorot durch die Prüfung auf Dichroismus leicht von Hanf zu unterscheiden, welcher stark dichroitisch wird, während Kongorot auf Jute schwachen, auf Manilafaser gar keinen Dichroismus hervorbringt. Aufserdem bringt die Färbung die Verschiebungen (Knoten), welche Hanf und Flachs eigentümlich sind, und die Ungleichmäfsigkeit des Hohlraums von Jutezellen recht gut zur Anschauung. Ist das Auswaschen des Malachitgrüns und die Färbung mit Kongorot nicht zu weit getrieben, so sieht man in den rot gefärbten, stark dichroitischen Fasern von Flachs eine feine grüne Mittellinie, verursacht durch die wasserechte Färbung von eingetrocknetem Protoplasma, welches in dem engen Hohlraum von Flachs gewöhnlich, in Hanf selten und dann auch nur spärlich vorhanden ist. Auf dieselbe Weise entsteht ein breiterer schwach grünlicher Mittelstreifen, welchen man unter günstigen Verhältnissen in Baumwollfasern und öfter in Manilafasern wahrnimmt.

48. Besondere Reaktionen.

a. Zu weiterer Zerlegung von Gruppe A kann Kombinationsfärbung mit Naphtolgelb S und Croceïnscharlach herangezogen werden. Man färbe eine Probe der gemengten Fasern in einer heifsen Lösung von Naphtolgelb S, unter Zusatz von ein wenig Schwefelsäure und wasche mit heifsem Wasser aus. Hierbei verblafst die gelbe Farbe auf Seide, Jute und Manilafaser. Läfst man eine zweite Färbung mit einer kalten Lösung von Croceïnscharlach 7BN und einem ziemlich starken Zusatz von Schwefelsäure folgen, so wird zuerst die Seide, später Jute und Manilahanf rot gefärbt, während Wolle ihr Zitrongelb lange unverändert behält. Durch behutsames Ausziehen mit verdünntem Ammoniak können Jute und Manilafaser gebleicht und schliefslich kann die Jute mit m-Phenylendiaminchlorhydrat gefärbt werden. Man hat alsdann: Wolle zitrongelb, Seide karmoisinrot, Jute bräunlich, Manilafaser blafsrot, die übrigen Fasern der Gruppen B und C farblos. Die Bilder sind von vorzüglicher Schärfe, mit starken Gegensätzen (Fig. 25, Taf. II).

b. Um Jute neben Hanf hervorzuheben, kann Färbung mit Naphtylamin oder Phenylendiamin angewendet werden, welche auf Jute eine viel dunklere Farbe hervorbringen als auf Hanf, oder die in 36 beschriebene Färbung mittelst Chlor und Ammoniak. Jute wird blutrot oder rotbraun, Hanf hellgelb. Die Reaktion fällt gut ins Auge, sie ist zuverlässig und recht empfindlich, aber auch recht vergänglich. Man mufs ein beträchtliches Übermafs von Ammoniak anwenden, und nach Zusatz desselben sogleich unter schwacher Mikroskopvergröfserung oder mit einer starken Lupe beobachten, da nach einer Minute nur noch wenig zu sehen ist. Um mit Farbstoffen denselben Zweck zu erreichen, färbe man zuerst recht stark mit Malachitgrün, und nach zweimaligem Auswaschen mit Kongorot und wenig Natriumkarbonat. Die zweite Färbung wird, unter gelindem Erwärmen, fortgesetzt, bis einzelne Fasern buntfarbig werden. Ist sie zu weit gegangen, so dafs auch Jute bunt und mifsfarbig geworden ist, so kann man sich dennoch durch Prüfung auf Dichroismus helfen, welcher auf Jute sehr schwach ausfällt (Fig. 23, Taf. II).

c. Um Hanf und Flachs durch Färbung zu unterscheiden, kann man in derselben Weise zu Werke gehen. Benzopurpurin 10B, welches besonders leicht auf Flachs anfällt, ist für diesen Versuch Kongorot und Kongorubin vorzuziehen. Man darf das Auswaschen des Malachitgrüns nicht zu weit treiben und mufs darauf achten, die

zweite Färbung, welche bei gewöhnlicher Temperatur oder mit sehr gelindem Erwärmen vor sich geht, rechtzeitig zu unterbrechen, erhält dann aber auch von ungebleichten Fasern noch gute Präparate, welche die grüne Mittellinie im Flachs sehr gut sehen lassen (Fig. 22 a, Taf. I).

d. Für unterscheidende Färbung von Flachs und Baumwolle kann Safranin oder Methylenblau (40) angewendet werden. Recht augenfällige Wirkung ist durch Kombinationsfärbung mit Safranin und Chrysophenin zu erzielen (Fig. 21, Taf. I). Zunächst werden alle Fasern der Probe in einer heifsen neutralen Lösung von Safranin dunkelrosa gefärbt, hiernach folgt Auswaschen mit kaltem Wasser, bis der letzte Tropfen nahezu farblos abläuft. Die zweite Färbung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit ein wenig Natriumkarbonat versetzten Lösung von Chrysophenin. Wird dieselbe entfärbt, so mufs Farblösung zugesetzt werden. Das Färben wird beendet, wenn einzelne Fasern rein gelb geworden sind. Man hat alsdann: Wolle und Seide karminrot, Jute und Manilafaser scharlach, Hanf und Flachs ziegelrot, Baumwolle gelb, der Hohlraum oft rötlich getüpfelt. Für weitere Prüfung ist man auf Polarisationsfarben angewiesen, da der Dichroismus der Flachsfaser durch die zweite Färbung verwischt ist (Achsenfarbe mit Safranin rot, mit Chrysophenin lebhaft gelb, Basisfarbe mit Safranin orangegelb, mit Chrysophenin blafsgelb). Andere Methoden sollen unter 53, d, Untersuchung von Halbleinen, abgehandelt werden.

49. Gemischte Farbstofflösungen. Es lassen sich Mischungen von Farbstofflösungen herstellen, mit welchen man in ähnlicher Weise arbeiten kann, wie mit Chlorzink-Jodlösung.[1]) Wegen gröfserer Haltbarkeit und sicherer Wirkung verdienen alkalische Farbstofflösungen den Vorzug.

a. Ein für orientierende Versuche geeignetes Reagens erhält man durch Auflösen einer Mischung von 1 Teil Diphenylaminorange (Orange IV), 1 T. Diazobraun G und 2 T. Kongorubin in heifsem Wasser. Die Probe wird nach 44, a und b vorbereitet, der Probetropfen mit dem Reagens blafsrot gefärbt und ein Körnchen Natriumkarbonat zugefügt. Die Wirkung zeigt sich zuerst (nach einer halben Minute) auf Jutefasern, welche bräunlichgelb gefärbt werden. Ein

---

[1]) Für ausprobierte Lösungen wende man sich an das chem.-techn. Bureau des Herrn P. Ferman, Amsterdam.

stärkerer Zusatz von Natriumkarbonat wirkt beschleunigend, noch mehr thut dies ein Zusatz von Natriumsulfat. Nach leichtem Erwärmen findet man Jute braungelb, Seide und Wolle hellgelb, Hanf rosenrot. Nach Erwärmen auf 100° und Zusatz von Natriumsulfat: Seide und Wolle dunkel strohgelb, Jute rostfarbig, Hanf dunkelrot, Flachs und Baumwolle blafsrot (Fig. 27, Taf. II); auf Hanf und Flachs starker Dichroismus.

b. Mit blauen Farbstoffen kann man geeignete Mischungen herstellen von Orange IV, Benzobraun und Benzoazurin, oder:

c. Orange IV, Diazobraun und Diazoblauschwarz. In derselben Weise angewendet, wie die erstgenannte Lösung, färben sie Seide und Wolle dunkelstrohgelb, Jute braun, Hanf dunkelblau, Flachs und Baumwolle blafs bräunlichgrau oder blaugrau (Fig. 28, Taf. II), wiederum mit starkem Dichroismus auf Hanf und Flachs. Diese Lösungen sind besonders geeignet für die Untersuchung von Papierfasern. Bei ihrer Anwendung sind beschleunigende Mittel zu Anfang des Färbens mit Vorsicht und erst gegen Ende desselben in gröfserem Umfang herbeizuziehen, da sonst das Bild durch pulverige und flockige Niederschläge verdorben werden könnte.

50. Nachweis kleiner Beimengungen von einigen Faserstoffen.

a. Es liegt vor der Hand, für die Lösung dieser Aufgabe auflösende und zerstörende Reagentien zu versuchen, z. B. Wollfasern durch Kupferoxydammoniak von Baumwolle zu trennen, und in wollenen Stoffen beigemengte Baumwolle zn suchen, nachdem man die Wolle durch Kochen mit Lauge oder mit Salpetersäure und Kaliumchlorat zerstört hat. Macht man den Versuch, dies Verfahren auf Gemenge von Pflanzenfasern mit 10 Proz. Wolle und von Wolle mit 10 Proz. Baumwolle anzuwenden, so wird man unangenehm überrascht durch die schleimige Beschaffenheit der Lösungen, welche nur mit vieler Mühe von den gequollenen Fasern zu trennen sind. Wo es irgend angeht, wird man zu Färbungsmitteln greifen und Lösungsmittel nur als Notbehelfe heranziehen. Man färbe in Uhrgläsern, um eine gröfsere Menge von Material in Arbeit nehmen zu können, welches man nach dem Auswaschen in einem grofsen Tropfen auf einem Objektträger ausbreitet.

b. Wolle und Seide neben Pflanzenfasern. Am schnellsten kommt man mit Säurefarbstoffen zum Ziel. Man setze Schwefelsäure

bis zu stark saurer Reaktion zu, färbe den Probetropfen mit einem Gemisch gleicher Teile von Orange II und Croceïnscharlach blafsrosa und koche mehrmals auf. Das Anfallen kann durch Zusatz von Natriumsulfat befördert werden. Der Farbstoff häuft sich vorwiegend auf Seide und Wolle an und färbt diese orangerot bis feuerrot. Jute wird rostfarbig; sie kann nachträglich durch Naphtylamin oder m-Phenylendiamin umgefärbt werden.

c. Gilt es, Baumwolle neben gröfseren Mengen von Wolle oder Seide nachzuweisen, so kann das Reagens 49, b benutzt werden. Man färbe den Probetropfen licht bräunlich, setze Natriumkarbonat zu, koche auf, mache einen kleinen Zusatz von Natriumsulfat und koche nochmals auf. Wolle und Seide werden gelb, Baumwolle wird blaugrau gefärbt.

d. Flachs, Hanf und Baumwolle neben viel Jute. Durch Erwärmen mit Dimethyl-p-Phenylendiaminsulfat bis zum Eintrocknen und Zufügen von Wasser kann Jute dunkel bräunlich rot gefärbt werden, Hanf blafs rötlich. Oder man färbt, unter Zusatz von Natriumkarbonat mit einer heifsen Lösung von Orange I und Diazoblauschwarz, in solchem Verhältnis, dafs eine grauliche Flüssigkeit entsteht. Statt dieser Lösung können die Reagentien b und c, § 49, angewendet werden, und zwar in derselben Weise wie soeben unter c angegeben wurde. Man erhält die Jute braun, Hanf schwärzlich blau, Flachs und Baumwolle graublau gefärbt.

51. Ältere Prüfungsmethoden für Fäden. Unter Kaufleuten sind mehrere Prüfungsmethoden für Fäden in Gebrauch, welche teils auf chemischen, teils auf physischen Eigenschaften der Fasern beruhen, aus welchen die Fäden gedreht sind.

a. Von den ersteren ist vor allen die Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure zu nennen, von Kindt und Lehnerdt (1846) für die Erkennung von Baumwolle neben Flachs angegeben, von R. Schlesinger auch für den Nachweis von Seide neben Wolle empfohlen. Die Schwefelsäureprobe ist in ihrer Anwendung auf Flachs und Baumwolle etwas umständlich, da sie zu sicherem Gelingen vollständige Entfernung der Appretur durch wiederholtes Auskochen und Trocknen voraussetzt. Die gereinigten und getrockneten Fäden werden eine oder zwei Minuten lang (je nach ihrer Dicke) in konzentrierte Schwefelsäure getaucht und hiernach mit Wasser und mit verdünntem Ammoniak gewaschen, wobei Baumwollfäden verschwinden. Jedoch wird

auch der Flachs angegriffen, und schon der Zusatz: „je nach Dicke der Fäden“ giebt zu denken. Bei einiger Aufmerksamkeit und Übung ist dies Prüfungsverfahren brauchbar, mit Fäden von sehr ungleicher Dicke mufs es zu Irrungen führen, und auch mit Fäden aus gemischten Fasern, die indessen im Handel nicht vorzukommen scheinen. — Seide zerfliefst recht schnell in konzentrierter Schwefelsäure, während Wolle rissig und aufgetrieben wird, aber sich nicht löst. Die Prüfung ist ganz thunlich, wir haben indessen an konzentrierter Salzsäure und an Nickelozydulammoniak bessere Lösungsmittel für Seide.

b. Die Kaliprobe (Kochen mit ziemlich konzentrierter Lauge) wird hin und wieder zur Unterscheidung der Wolle von Baumwolle und Flachs angewendet, nach Böttger soll sie auch dienen können, Flachs, welcher dunkelgelb gefärbt wird, von Baumwolle zu unterscheiden. Auf Wolle angewendet giebt die Kaliprobe recht hartnäckige Quellungsprodukte und schliefslich eine dicke, schleimige Lösung; Flachs kann allerdings durch heifse Lauge dunkelgelb gefärbt werden, dies geschieht aber nicht, wenn der Flachs in genügendem Mafse gebleicht ist.

c. Die Färbeproben mit Krapptinktur und Cochenilleauszug (Elsner) beruhen auf der Anwesenheit von Holzstoff in Flachs. Sie können bei weit getriebener Bleichung versagen.

d. Auf einer physischen Eigentümlichkeit, der sperrigen Beschaffenheit von Baumwollfäden, beruhen zwei häufig angewendete Prüfungsmethoden, die Verbrennungsprobe von Stöckhardt und die Ölprobe von Frankenstein. Zündet man einen Baumwollfaden und einen Leinenfaden an und bläst die Flamme sogleich aus, so sieht man das versengte Ende des Baumwollfadens pinselförmig ausgespreizt, während das Ende des Leinenfadens in glatter, zusammenhängender Form verkohlt ist. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich in dem Verhalten verbrennender Fäden von Wolle und Seide, welche dabei den unangenehmen Geruch von versengtem Horn verbreiten. Dies Prüfungsverfahren zeichnet sich in vorteilhafter Weise durch Schnelligkeit und Einfachheit aus, auch ist es von der Färbung fast unabhängig, erfordert aber einige Übung und Erfahrung seitens des Beobachters.

e. Dasselbe kann von der Ölprobe gesagt werden, welche vielfach zur Unterscheidung von Leinen und Halbleinen angewendet wird. Die Fäden werden mit einem fetten Öl (Olivenöl, Rüböl) getränkt,

und durch Aufdrücken von Filtrierpapier von dem Übermaſs des Öls befreit. Hierbei tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem die Baumwollfäden undurchsichtig werden und durch weiſslichen Glanz recht stark von den glanzlosen dunkelfarbig durchscheinenden Flachsfäden abstechen. Durch Färbung gewinnt die Ölprobe an Gegensatz, wenn die Farbe nicht allzu dunkel ist. Die Beobachtung wird alsdann in durchgehendem Licht gemacht, wobei die Leinenfäden stark gefärbtes Licht durchlassen, während die wenig durchscheinenden Baumwollfäden schwärzlich aussehen. Das Gelingen hängt wesentlich von der Aufmerksamkeit des Arbeitenden ab, welcher das Absaugen des überschüssigen Öls im rechten Augenblick unterbrechen muſs.

52. Neue Prüfungsmethoden für Fäden. Es ist zu versuchen auf der Grundlage der Verbrennungsprobe und der Ölprobe mit Heranziehung chemischer Hilfsmittel weiter zu bauen.

a. Das einfachste Verfahren besteht in Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure bis zum Eintrocknen. Hierbei werden die meisten Farbstoffe zerstört, Wolle und Seide (auch Jute) werden gelb gefärbt, die Seidenfasern verkürzen sich und nehmen bis zum Dreifachen an Dicke zu. Kurz vor dem Eintrocknen geraten Wollfäden in gewaltsame Bewegung, ihre Fasern spreizen sich und rollen sich zu Ringen und Spiralen, auf welchen die charakteristischen Schuppen vortrefflich zu sehen sind. Bei wenig erhöhter Temperatur beginnt die Spreizung der Enden von Baumwollfäden, ohne Rollung und ohne auffallende Bewegung der Fäden. Leinenfäden bleiben unverändert, ebenso verändert Jute ihre Form nicht.

b. Nach dem, was bei Besprechung der Ölprobe (51, e) über das Verhalten farbiger Fäden gesagt ist, liegt es nahe, die Färbung mit Methylenblau auszunutzen. Durch anhaltendes Auswaschen wird Methylenblau von Baumwollfasern fast vollständig abgezogen (40, b), während Flachsfasern hellblau gefärbt bleiben (Fig. 20, Taf. I). An Fäden wird dieses ungleiche Verhalten durch den Gegensatz zwischen der sperrigen Beschaffenheit der Baumwollfäden und dem dichten Gefüge der Leinenfäden noch mehr zur Geltung gebracht. Man färbt dunkelblau, wäscht in reichlichem Wasser aus, bis die Baumwollfäden stark abgeblaſst sind und trocknet, zuerst mit Filtrierpapier, weiterhin bei gelinder Wärme. Der Gegensatz gewinnt durch Trocknen und kann durch Anwendung der Ölprobe noch gesteigert werden. Nach dem Ölen erscheint die Baumwolle in durchgehendem Licht

blafs grünlich, die Leinenfäden dunkelblau. Auch nach lange fortgesetztem Auswaschen, wobei Baumwollfäden fast farblos werden, halten Leinenfäden im Innern das Methylenblau fest, und zeigen dann einen dunkelblauen Mittelstreif, mit blassem Blau gesäumt.

53. Prüfungsmethoden für Gewebe.

a. Von älteren Prüfungsmethoden sind zu erwähnen: die Kaliprobe, die Schwefelsäureprobe und die Ölprobe. Die Anwendung dieser Methoden auf Fäden ist unter 51 besprochen, und es ist hier nur noch anzumerken, dafs die Quellungen, welche starke Lauge und konzentrierte Schwefelsäure hervorbringen, in Geweben in stärkerem Mafse störend sind als an losen Fäden.

b. Für diese und auch für die nachfolgenden Prüfungsmethoden werden die Probeläppchen, beiläufig von 7—12 mm Kantenlänge, in der Weise vorbereitet, dafs an zwei zusammenstofsenden Kanten Fäden ausgezogen werden, bis Einschufs- und Kettenfäden auf eine Länge von 3 mm frei gelegt sind. Die Appretur wird durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat und durch Auswaschen mit heifsem Wasser entfernt. Besichtigung in gewöhnlichem Licht unter 80—100 facher Vergröfserung läfst gewöhnlich Wolle und Baumwolle an der Form der Fasern erkennen, zwischen gekreuzten Nikols ist auch die Anwesenheit von Flachs und exotischen Seiden zu ermitteln (44, d). Man fasse einzelne abspreizende Fasern ins Auge.

c. Halbwolle und Halbseide. Als Färbungsverfahren ist zuerst das Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure (52, a) zu empfehlen. Seide und Wolle werden gelb gefärbt, von Pflanzenfasern Jute, und in geringem Mafse Hanf und Manilafaser. Ammoniak verstärkt die Färbung der tierischen Fasern, während es von den Pflanzenfasern Farbe abzieht. Für die Untersuchung ungefärbter und schwach gefärbter Stoffe können die gemischten Farblösungen 49 a und b gute Dienste leisten. Fäden, welche rote oder blaue Farbe angenommen haben, werden durch Drehen über dem Objekttischnikol geprüft; stark dichroitisch: Flachs. Gilt es, Wolle und Seide durch besondere Färbungen hervorzuheben, so wende man Naphtolgelb S und Croceinscharlach (48, a) an, womit man auch von Stoffproben schöne Präparate erhält.

d. Halbleinen aus Flachs und Baumwolle. Man kann die Baumwolle im Einschufs und in der Kette antreffen, so dafs beispielsweise jeder dritte Kettenfaden aus Baumwolle besteht. Als

Untersuchungsmethoden sind obenan zu stellen: die Ermittelung der Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nikols (44, d), und die Prüfung auf Dichroismus. Beide Methoden führen schnell und sicher zum Ziel, man hat bei ihrer Anwendung das Augenmerk auf einzelne abspreizende Fasern zu richten, die auch an den Leinenfäden zu finden sind. Für die Prüfung auf Dichroismus wird das Probeläppchen in einer heifsen Lösung von Kongorot, mit starkem Zusatz von Natriumkarbonat und unter wiederholtem Aufkochen gefärbt. In Glycerin oder Öl sieht man nach Abblendung des Oberlichts den Dichroismus über die ganze Breite der Leinenfäden und ist hierdurch imstande, dieselben schnell und sicher zu zählen. — Wird für Demonstrationszwecke ein Farbenunterschied in gewöhnlichem Licht verlangt, so ist Färbung mit Methylenblau (40, b) und anhaltendes Auswaschen zu empfehlen. Das Gelingen ist eben so sehr durch sorgfältiges Entfernen der Appretur, wie durch anhaltendes Auswaschen bedingt. Bei richtiger Ausführung erhält man Präparate, welche auch in Öl die Baumwollfäden weifs erscheinen lassen. Sie sind besonders geeignet für Besichtigung mit einer Lupe von 6—10 f. Vergröfserung. An Schärfe kann die Färbung mit Methylenblau nicht mit der Probe auf Dichroismus wetteifern.

e. Halbleinene Stoffe aus Flachs und Hanf sind seltener als baumwollhaltige. Um die Zählung der Fäden vorzubereiten, kann man auf die Kombinationsfärbung 48 d zurückgreifen. Die Färbung mit Malachitgrün und das Auswaschen erfordern Aufmerksamkeit und Geduld, indessen wird es auch bei aller Sorgfalt nur ausnahmsweise gelingen, aus den Leinenfäden alles Grün zu entfernen und kein Rot auf die Hanffäden gelangen zu lassen. Ein geübter Beobachter wird sich jedoch gerade diesen Umstand, welcher die Gefälligkeit der Bilder beeinträchtigt, für die Untersuchung zu nutze machen. Er kann sicher darauf rechnen, in den Leinenfäden zahlreiche Fasern zu finden, welche in dem Rot des Benzopurpurins die feine grüne Linie zeigen, welche Flachs kennzeichnet, welcher dieser Kombinationsfärbung unterzogen wurde, und welche in Hanffasern nicht angetroffen wird.

54. Untersuchung gefärbter Fäden und Gewebe. In vielen Fällen kann ein Färbeversuch den gewünschten Aufschlufs geben. Für Wolle kann man auf Blau, Grün, Rot und Lila Naphtolgelb S auffärben; die Wolle wird dann nach wiederholtem Ausziehen mit heifsem Wasser durch gelbliche Mischfarben gekennzeichnet sein.

Für Seide kann man in derselben Weise Malachitgrün oder Croceïnscharlach und Schwefelsäure (48, a) angewendet werden. Man hat indessen Ursache, bei Versuchen dieser Art sich vor übereilten Folgerungen zu hüten, zumal dann, wenn basische Farbstoffe angewendet wurden. Alizarinrot wirkt auf diese nach Art einer Beize, und in noch höherem Maſse kommt diese Eigenschaft mehreren Benzidinfarbstoffen zu. So bindet Kongorot auf Flachs Methylenblau ebenso fest wie Seide. Daſs die Prüfung auf Dichroismus nach vorhergegangenem Auffärben von Kongorot oder Benzoazurin gute Dienste leisten kann, wenn es gilt, gefärbten Flachs und Hanf zu erkennen, bedarf nur kurzer Andeutung. Von Polarisationsfarben darf man bei Untersuchung gefärbter Fäden nicht viel erwarten. Dasselbe gilt von morphologischen Kennzeichen, deren Anwendung durch dunkle Färbung sehr erschwert und bisweilen durch dick aufliegende Farbe (an beschwerten Geweben) unmöglich werden kann. In allen derartigen Fällen ist man darauf angewiesen, die Farben abzuziehen oder zu zerstören, und zwar muſs dies in solcher Weise geschehen, daſs die bloſsgelegten Fasern für weitere Versuche tauglich bleiben, jedenfalls aber entscheidende morphologische Kennzeichen an denselben erhalten bleiben, wo möglich durch die chemische Behandlung mit gröſserer Deutlichkeit zur Anschauung gebracht werden.

55. Entfärbung mittelst Salpetersäure.

a. Durch Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure werden viele Farbstoffe unter Bildung gelber Nitroverbindungen zersetzt, und die Zersetzungsprodukte können zum gröſsten Teil durch heiſses Wasser und verdünntes Ammoniak entfernt werden. Für Flachs und Baumwolle ist nicht selten völlige Entfärbung zu erreichen, dagegen werden Wolle und Seide durch Erwärmen mit Salpetersäure bleibend gelb gefärbt, auch ist es bei Anwesenheit der leicht zerstörbaren echten Seide nicht immer thunlich, die Behandlung mit Salpetersäure bis zu völliger Zersetzung der Farbstoffe fortzusetzen. Die Ausführung der Versuche ist sehr einfach. Man fügt zu der in Wasser liegenden Probe ein wenig konzentrierte Salpetersäure, dampft bei 60° ab, bis sich am Rande der Probe Aufhellung und Gelbfärbung bemerklich macht und wartet nun die Ausbreitung der Reaktion während und nach dem Erkalten ab. Nur von einzelnen der wichtigsten Farben kann das Verhalten gegen Salpetersäure hier besprochen werden.

b. Indigoblau wird leicht oxydiert. Hatte man nicht zu viel

Salpetersäure zugesetzt, so ist das Indigotin nach dem Abdampfen in gelbes Isatin übergeführt, und dieses kann in dem ersten Waschwasser durch Einengen, Zusetzen von Natriumacetat, Essigsäure, wenig Pyrrol und ein wenig konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen werden (Mikroch. Anal. organ. Verbind., Heft I, 34, b). Mit dem Zusatz von Pyrrol und Schwefelsäure mufs man sparsam sein, um den blauen Niederschlag nicht durch Pyrrolrot zu verunreinigen. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Nach dem Ausziehen mit heifsem Wasser sind Flachs und Baumwolle fast farblos, Seide und Wolle sind gelb gefärbt, letztere in charakteristischer Weise gerollt und mit stark hervortretenden Schuppen. Das meiste Grün ist eben so leicht zu zerstören. Enthielt es Indigo, so findet man in dem ersten Wasserauszug Isatin. Benzaldehydgrün (Malachitgrün, Brillantgrün u. s. w.) wird schon durch Salzsäure gelb gefärbt, von Wolle und Seide aber nur zum kleinsten Teil abgezogen.

c. Gewöhnliches Alizarinrot leistet weniger Widerstand als Indigo. Die dunkelgelben Zersetzungsprodukte können mittelst Ammoniak von Flachs und Baumwolle abgezogen werden. Man ziehe zweimal mit heifsem Wasser, hiernach mit Ammoniak aus und vollende das Auswaschen mit heifsem Wasser. Türkischrot ist nicht so leicht zu zerstören, wie Indigo, macht aber noch keine ernstlichen Schwierigkeiten.

d. Ordinäres Blauholzschwarz wird durch die erste Einwirkung der Säure gerötet. Ebenso verhält sich Schwarz, welches mit Blauholz und Krapp ausgefärbt ist. Violette Färbung stellt sich ein, wenn das Schwarz auf einem Grund von Indigo und Berlinerblau hergestellt war. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure geht die Farbe in Gelb, oder, wenn Grundierung mit Berlinerblau vorliegt, in Grün über. Beschwerte schwarze Seide wird durch Salpetersäure bräunlich gelb gefärbt, die Faser bleibt indessen von einer dicken Kruste umhüllt, so dafs nach anderen Mitteln gesucht werden mufs, um sie blofszulegen. Anilinschwarz ist sehr schwer zu oxydieren, man läuft hierbei Gefahr, mit der Farbe die Faser zu zerstören.

56. Ausziehen mit Alkalien und Säuren.

a. Verdünnte Lösungen der Alkalien zersetzen in der Wärme Berlinerblau und gewöhnliches Schwarz, unter Abscheidung von bräunlichem Eisenhydroxyd. Schwarz lässt aufserdem unlösliche bräunliche Oxydationsprodukte von Gerbsäuren (Phlobaphene) zurück.

Viele Teerfarben basischen Charakters, wie Fuchsin, Malachitgrün, Methylenblau werden durch Alkalien gebleicht, indem ihre farblosen oder schwach gefärbten Basen in Freiheit gesetzt werden. Man versuche vorher eine Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure zu gleichen Teilen, wodurch oft ein grofser Teil der Farbe abgezogen werden kann. Alkali entfärbt dann so weit, dafs Bestimmung der Fasern nach Polarisationsfarben und morphologischen Kennzeichen möglich wird. Baumwollstoffe und Leinen dürfen bei gewöhnlicher Temperatur für kurze Zeit der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure ausgesetzt werden, ohne viel Schaden zu erleiden, dagegen ist für Wolle und noch mehr für Seide Verdünnung der Säure unerläfslich. Wolle wird in konzentrierter Salzsäure unter starker Krümmung steif und brüchig, Seide zieht sich zu Klumpen zusammen und zerfliefst. Alkalien sind weniger gefährlich. Gilt es, bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung zuwegezubringen, so darf man recht viel Alkali zusetzen, ohne eingreifende Veränderung der Fasern fürchten zu müssen. Bei erhöhter Temperatur erfolgt in einigermafsen konzentrierten Lösungen Quellung der Seide und Wolle, doch dauert es immerhin ziemlich lange, bis die Fasern unkenntlich werden und zerfliefsen. Wolle und Seide werden am meisten gefährdet, wenn man konzentrierte Säure und starke Lauge nacheinander auf sie einwirken läfst. Für abwechselndes Erwärmen mit Salzsäure und Alkali dürfen deshalb nur verdünnte Flüssigkeiten angewendet werden.

b. Schwarzblau auf Seide und Wolle, welches durch Alkali zu Violett umgeändert wird, kann durch abwechselnde Behandlung mit Alkali und mit Salzsäure bis zu Blafsblau herabgestimmt werden. Geht die Farbe nur wenig zurück, so kann man Natriumsulfit in saurer Lösung versuchen, und wenn keine Entfärbung erfolgt, Reduktion mit Zinn (57), oder man geht kurzweg zu Abdampfen mit Salpetersäure über (55, d).

c. Für die Entfärbung beschwerter Seide ist man wesentlich auf abwechselndes Ausziehen mit Säure und Alkali angewiesen. Zuerst wende man Salzsäure an, wobei Alkohol als Verdünnungsmittel gute Dienste thun kann, um im ersten Anlauf eine möglichst grofse Menge von Farbstoff in Lösung zu bringen. Die dunkelrote Lösung wird abgezogen und der Rest derselben durch Andrücken von Filtrierpapier weggenommen. Läfst die Wirkung des sauren Lösungsmittels

nach, so wird, nach zweimaligem Auswaschen, verdünnte Natronlauge angewendet, im Notfall auch gelindes Erwärmen. Die Seide läfst nun wieder Farbstoff fahren und wird hellbraun. Sie ist in diesem Zustande bereits für Bestimmung nach morphologischen Kennzeichen und Polarisationsfarben geeignet, wenn man sich an die Stellen hält, wo der braune Überzug von Phlobaphenen abgefallen ist. Beiläufig kann man sich an diesen Stellen überzeugen, dafs es Muster von schwarzer Seide giebt, in welchen die Farbenkruste dicker ist als die darin steckende Faser. Fortgesetzte Anwendung von Säure und Alkali nützt nicht viel, dagegen bringt Aufkochen mit reichlichem Wasser die Krusten zum Platzen und durch leichtes Drücken und Klopfen mit einem Glasstäbchen oder einem dicken Platindraht kann ein gut Teil derselben losgetrennt und weggeschwemmt werden. Der Rest wird am leichtesten durch vorsichtiges Oxydieren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und nachfolgendes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure beseitigt. Die zurückbleibenden Seidenfasern sind blafsgelb gefärbt. An schwarzer beschwerter Wolle wird man die Entfärbung nicht so weit treiben können und sich meistens mit bräunlichen Fasern zufrieden geben müssen. Dafs dieselben für Färbungsversuche recht wohl geeignet sind, erhellt aus einem Versuch mit schwarzer Halbseide, welcher gelbliche und bräunliche Fasern ergab, auf welche die Kombinationsfärbung mit Naphtolgelb S und Croceïnscharlach (48, a) mit gutem Erfolg angewendet werden konnte (Fig. 25, Taf. II).

57. Entfärbung durch reduzierende Mittel. Reduzierende Mittel können für das Bleichen gefärbter Fäden und Gewebe vorzüglich Dienste leisten. Für Reduktion in sauren Flüssigkeiten ist die Anwendung von metallischem Zinn und Salzsäure zu empfehlen. Man kann sich eines Plättchens von gewalztem Zinn bedienen, auf welchem die Probe mit Salzsäure befeuchtet und erwärmt wird. Sehr schnell und durchgreifend ist die Wirkung dieses Verfahrens bei Azofarbstoffen.

a. Die Azofarbstoffe werden durch Zinn und Salzsäure unter Sprengung der Azogruppe gespalten und hydriert, so dafs beide Hälften eine Amidogruppe erhalten. Die Tropäoline, Ponceaux, Croceïnscharlach und unter den Benzidinfarben Kongorot und Benzopurpurin werden unter Anwendung konzentrierter Säure bei gewöhnlicher Temperatur reduziert, Chrysamin etwas schwieriger. Diazoschwarz

und Benzoschwarz müssen 1 bis 2 Minuten lang mit Zinn und verdünnter Salzsäure erwärmt werden. Ein Teil der genannten Farbstoffe widersetzt sich dem Ausziehen mit Säure und Alkali, durch Reduktion können sie alle bis auf die letzte Spur entfernt werden.

b. Sulfonsäuren basischer Farbstoffe (Säurefuchsin, Säuregrün, Wasserblau) werden am zweckmäfsigsten mit Alkali abgezogen und die Entfärbung durch Reduktion mit Zinn und Natronlauge zu Ende geführt. Ebenso kann man mit Indigo und mit Indigotinsulfonsäuren verfahren.

c. Eigentümlich ist das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe. Sie werden durch konzentrierte Salzsäure gelb gefärbt und zum kleineren Teil von den Fasern abgezogen. Auf Zinn geht die Entfärbung anfangs schnell von statten, kommt aber bald zum Stillstand und auf Zusatz von Wasser stellt sich eine blasse Schattierung der ursprünglichen Farbe ein. In den meisten Fällen kann man mit wenig Zeitaufwand zum Ziel gelangen durch Anwendung von Alkali und wenn dieses keine ausreichende Entfärbung bringen sollte, durch gelindes Erwärmen auf Zinn mit der verdünnten Lauge. Sobald die Entfärbung den erforderlichen Grad erreicht hat, wird die Probe auf einem Objektträger unter das Mikroskop gebracht und bleibt für die Zeit, welche zu eingehender Besichtigung nötig ist, so gut wie farblos. Ähnlich ist das Verfahren für Eosin und andere Phtaleïnfarbstoffe. Durch alkalische Reduktionsmittel wird dem Eosin (Tetrabromfluoresceïn) Brom entzogen. Es entsteht eine gelbe Lösung, in welcher ein Stäubchen Kaliumpermanganat sogleich den prächtigen grünen Lichtschein alkalischer Lösungen von Fluoresceïn hervorruft. An dem beschriebenen Verfahren wird auch nicht viel geändert, wenn basische Farbstoffe nach Eosin oder sauren Azofarbstoffen aufgefärbt sind. Reduktion mit Zinn und Salzsäure entfernt den gröfsten Teil der Farbe, der übrig gebliebene kleine Anteil kann für die Zeit einer Beobachtung durch Alkali unschädlich gemacht werden.

d. Indulin, Methylenblau und Safranin werden durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entfärbt. Safranin ist nicht leicht zu entfernen. Am schwierigsten sind Gallocyanin, Cöruleïn und Anilinschwarz. Das letztere wird durch konzentrierte Salzsäure zu dunkelgrünem Emeraldin umgewandelt. Anhaltende kräftige Reduktion bringt die Farbe auf ein blasses Grün herab, welches für das Aufsuchen morphologischer Kennzeichen nicht störend ist.

58. Färbungsversuche auf entfärbten Fäden und Geweben.

a. Hat man Salpetersäure als entfärbendes Mittel benutzt, so ist es ratsam, nach dem Auswaschen Zinn und Salzsäure auf die Fasern wirken zu lassen, um Nitrokörper zu reduzieren. In den Fasern können nitrierte Zersetzungsprodukte der zerstörten Farbe zurückgeblieben sein, welche basische Farbstoffe zu fixieren vermögen. Auch kann, durch teilweise Nitrierung der Pflanzenfasern, die Zellstoffreaktion mit Chlorzink-Jodlösung beeinträchtigt sein.

b. Für Proben, welche durch Ausziehen mit Salzsäure und Alkali entfärbt wurden, fällt diese Vorsichtsmafsregel weg. Sie können stets der Prüfung mit Chlorzink-Jodlösung unterzogen werden, und wenn die Entfärbung weit genug gediehen ist, auch der Prüfung mit Lösungen von Teerfarbstoffen. Nur in den Fällen, wo zur Vollendung des Bleichens oxydierende Mittel in Anwendung kommen mufsten (Kaliumpermanganat u. dgl.) ist einige Vorsicht anzuraten. Flachs und Baumwolle können hierbei oberflächlich in Oxycellulose übergeführt werden, und so eine abnormale Anziehung für Farbstoffe erhalten.

c. Entfärbung durch reduzierende Mittel liefert bei guter Ausführung Produkte, welche unbedenklich Färbungsversuchen unterzogen werden können. Allerdings mufs dem Auswaschen alle Sorgfalt zugewendet werden, damit keine Zinnverbindungen in den Fasern zurückbleiben, und als kräftige Beizmittel wirkend, Farben auf Pflanzenfasern befestigen, welche unter gewöhnlichen Umständen nur von tierischen Fasern angezogen und festgehalten werden.

59. Kunstwolle und Kunstseide (Shoddy).

a. Kunstwolle und Kunstseide wird in grofsem Mafsstabe durch Zerfasern sortierter wollener und seidener Lumpen hergestellt und mit kleinen Zusätzen unversehrter tierischer Fasern, auch wohl von Baumwolle, versponnen. Man unterscheidet, nach Länge der Fasern und Art der Lumpen: 1. Shoddy, langfaserig (über 20 mm), aus reinwollenen ungewalkten Stoffen; 2. Alpacca, langfaserig, aus halbwollenen Stoffen[1]); 3. Mungo, kurzfaserig (5—20 mm), aus gewalkten Stoffen. Der Nachweis dieser Kunstprodukte gehört zu den schwierigsten Auf-

[1]) Die Baumwolle kann durch das Köhlersche Karbonisierungsverfahren (Eintrocknen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausklopfen) gröfstenteils entfernt werden, ohne erhebliche Veränderung der Wollfasern.

gaben der technischen Mikroskopie, zumal seitdem Phantasiestoffe von unbestimmten Färbungen in Aufnahme gekommen sind. — Dafs die Kürze der Fasern und ungleiche Dicke derselben keinen zuverlässigen Anhalt giebt, liegt nach dem, was über die Mafse verschiedener Abarten von Wolle gesagt ist (8), auf der Hand. Abreibung der Spitzen und der Epidermisschuppen kommt auch an Naturwolle vor; Quetschungen und Zerreifsungen können bei der Verarbeitung zu Geweben statthaben (Kratzen und Walken). Schlesinger will Kunstwolle durch ihr schnelleres Zerfallen in Lauge und in konzentrierter Schwefelsäure von Naturwolle unterscheiden. Der Unterschied in dem Verhalten gegen diese Reagentien ist im günstigen Fall recht klein, und verschwindet sehr oft, kehrt sich sogar bisweilen um, in der Art, dafs Shoddyfasern weniger angegriffen werden als beschädigte Fasern von Naturwolle. Von gröfserem Gewicht sind die folgenden Kennzeichen. Fremde Fasern können durch Sortieren und vor allem durch das Karbonisierungsverfahren grofsenteils entfernt werden, kommen indessen noch recht häufig in Shoddy vor. Farblose Baumwollfasern haben wenig zu bedeuten, dagegen sind farbige Baumwollfasern von abweichender Färbung verdächtig, wenngleich nicht beweisend für das Vorhandensein von Shoddy. Ebenso ist es mit der Mengung ungleich gefärbter Fasern bestellt. Die allgemeine Verbreitung der sogenannten „melierten“ Stoffe führt zu der Annahme, dafs solche Gemenge ohne irgendwelche betrügerische Absicht hergestellt werden. Allerdings wird wohl kein Fabrikant auf den Einfall kommen, grelles Orange mit Hellblau, Hellrot mit Zeisiggrün zu mengen. Am schwersten wiegt das häufige Vorkommen von zerfaserten Enden. Auch dieses Kennzeichen hat für sich allein keine durchschlagende Beweiskraft, weil im Laufe der Verarbeitung auch Naturwolle durch Kratzen und Walken zerrissen werden kann, andererseits schliefst es Verwechslung von Shoddy mit Scherwolle vollkommen aus und ist hierdurch von grofsem Wert. Die kurzen Faserstückchen, welche bei dem Glattscheren tuchähnlicher Stoffe abfallen, müssen bei der Beliebtheit gemusterter Gewebe ebenso bunte und unerwartete Farbenmengung zeigen wie Shoddy und könnten ohne das unterscheidende Kennzeichen ihrer glatt abgeschnittenen Enden um so leichter Anlafs zur Annahme einer starken Beimengung von Shoddy geben, als ihre Benutzung zur Füllung oder Dichtung dicker gewalkter Stoffe all-

gemein geworden ist. Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs mehrere Fabriken egalisierte Kunstwolle liefern, in welcher die grellen Farbengegensätze durch teilweise Bleichung und durch Färben der Faserstoffe ausgeglichen sind. Vollkommene Bleichung wird kaum vorkommen; sie würde zu grofse Kosten machen und die Wollfasern zu sehr angreifen.

b. Regeln für das Aufsuchen von Kunstwolle. Shoddyfäden verraten sich durch ihre Dicke und Zerreifsbarkeit (daher oft baumwollene Kette). Man hat sie im Inneren oder an der Unterseite der Gewebe zu suchen. Bei dem Zerreifsen stäuben sie. Den Staub fange man auf einer reinen Glasplatte auf und untersuche ihn in einem Tropfen Wasser. Man hat hier die beste Gelegenheit, die charakteristischen Kennzeichen: pinselförmige Enden, ungleiche Färbung, Einmengung fremder Fasern, auf kleinstem Raum zu finden. Wird die ungleiche Färbung vermifst, so kann egalisierte Kunstwolle vorliegen. Man unterwerfe alsdann verdächtige Fäden abwechselndem Ausziehen mit Salzsäure und Alkali (56) und der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (57) und verfolge in kurzen Zwischenzeiten die Wirkung dieser Entfärbungsmittel bei 40—60facher Vergröfserung. Oft kommt hierbei die ursprüngliche bunte Farbenmischung in abgeblafstem Zustande wieder zum Vorschein. Ein abgekürztes Verfahren, welches in vielen Fällen ein Gemenge von Shoddyfasern und Scherwolle liefert, beruht auf dem Stäuben kurzfasriger Stoffe bei der Bearbeitung mit einer steifen Bürste. Eine steife Zahnbürste ist ganz zweckmäfsig, und man kann dieselbe wiederholt gebrauchen, wenn man sich zwischen den Versuchen von ihrer Reinheit überzeugt. Dies geschieht, indem man damit nach verschiedenen Richtungen über die Spitzen eines reinen Kammes bürstet und etwaigen Staub auf Glas oder weifsem Papier auffängt und untersucht. Die Stoffproben legt man über den Zeigefinger der linken Hand und bürstet unter mäfsigem Druck über einer Glasplatte oder einem Blatt Papier. Scherwolle wird man von beiden Seiten, Shoddy wird man hauptsächlich von der Unterseite erhalten. Gutes Tuch giebt kaum 0,5 Proz. kurzer Fasern, beide Seiten zusammen genommen. Durch Klopfen und Schütteln kann man machen, dafs die langen Abfälle sich zu losen Flocken ballen, welche man vorläufig beiseite legt. Den Staub, welcher sich an das Glas oder Papier gehängt hat, streift man mit einem Kartonstückchen ab und überträgt ihn behufs weiterer Unter-

suchung in einen Wassertropfen. Färbungsversuche sind hier von untergeordneter Bedeutung. Will man, für weifse Shoddy, davon Gebrauch machen, so empfiehlt sich die Anwendung der gemischten Lösung 49b, welche Wolle und Seide gelb, Jute braun, Flachs und Baumwolle blau färbt.

c. Handelt es sich um Kunstseide, so wachsen die Schwierigkeiten, weil gemusterte Seidenstoffe verhältnismäfsig selten sind und weil das Reifsen von Seidenfasern nicht zu charakteristischen Formen führt. Seide reifst quer oder in schräger Linie, ohne Zerfaserung, so dass die Stücke wie abgeschnitten oder zu einer kurzen schiefen Spitze ausgezogen erscheinen.[1]) Nimmt man hinzu, dafs bei Seidenstoffen die Filzung wegfällt, Kunstseide also durchweg langfaserig sein wird, und dafs andererseits für Stoffe zweiter Qualität beträchtliche Mengen kurzfaseriger, durch Kratzen zugerichteter Floretseide verarbeitet werden, so folgt, dafs der Nachweis von reiner Kunstseide zu den mifslichsten Aufgaben gehört, welche dem Mikroskopiker gestellt werden können. Weit günstiger gestaltet sich die Sachlage, wenn halbwollene Lumpen mit reinseidenen verarbeitet sind, und glücklicherweise scheint dies recht oft der Fall zu sein. Weil nicht anzunehmen ist, dafs irgend jemand Seide durch Beimengung von Kunstwolle verfälschen wird, gelangt man zu dem Schlufs, dafs Zerfaserungsprodukte von Halbseide (Bengaline u. dgl.) vorliegen, welche mit Seidenshoddy in den Stoff gelangt sind. Hat man mit schwarzer Seide zu thun, und wünscht für Belegpräparate die Shoddyfasern zu entfärben, so kann dies in einfachster Weise durch Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure geschehen (55, d). Die zerfaserten Enden der Wollfasern bleiben dabei erhalten und der schuppige Bau wird stark hervorgehoben.

Dritter Abschnitt.

Mikrochemische Untersuchung von Papier.

I. Aufsuchung der Aschenbestandteile.

60. Aufsuchung von Natriumsalzen. Da bei der Temperatur, welche für vollständige Veraschung erforderlich ist, Verflüchtigung

[1]) Chinesische Seide zeigt anderes Verhalten; sie zerfasert, wie Flachs und Wolle.

von Alkalisalzen (Soda, Natriumchlorid, Natriumhyposulfit) und Silikatbildung stattfinden könnte, begnügt man sich mit Verkohlung. Man faſst einen Streifen des Papiers von etwa 10 mm Breite und 20 mm Länge mit der Pinzette, entzündet ihn und hält ihn über einen groſsen Objektträger, bis die Flamme erloschen ist. Einige Seidenpapiere und Filtrierpapiere verbrennen bei dieser Behandlung zu hellgrauer lockerer Asche; Papiere die irgend erhebliche Mengen von Füllstoffen enthalten, hinterlassen einen zusammenhängenden kohligen Rückstand. Man kocht denselben mit Wasser aus, dampft den Auszug, ohne sich mit vollständiger Klärung aufzuhalten, mit einem kleinen Zusatz von Ammoniak und Ammoniumkarbonat ab, zieht den hierbei erhaltenen Rückstand mit Wasser aus und klärt durch sorgfältiges Abziehen oder durch Filtrieren (Anl. z. mikroch. Anl. T. I, S. 22), dampft ab, erhitzt den Rückstand bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze und prüft denselben auf Natrium mittelst Uranylacetat (Mikr. Anal., Reaktionen, 2, a) oder mittelst Ammoniumfluosilikat (2, c).

Will man in Filtrierpapier nach Spuren von Chlor suchen, so befeuchtet man dasselbe mit einer sehr verdünnten Lösung von reinem Natriumkarbonat, trocknet, verkohlt, zieht mit Wasser aus, übersättigt den Auszug mit reiner Essigsäure und prüft mit Platinisulfat und Thallonitrat (Mikr. An. § 60, c).

61. Aufsuchung von Gips und Thon.

a. Handelt es sich um Aufsuchung von Füllstoffen, so sucht man die Papierstreifen vollständig einzuäschern. Man läſst sie verkohlen und hält die kohlige Masse an den Saum einer kleinen blauen Flamme (10—15 mm hoch), bis alle schwarzen Teilchen verschwunden sind. Nimmt man die Papierstreifen nicht länger als 20 mm und achtet darauf, sie von der Seite her in die möglichst kleine Flamme zu bringen, so wird auch mit Seidenpapier und Filtrierpapier nur ausnahmsweise Zerreiſsung und Fortführung der sehr leichten und lockeren Asche vorkommen. In schwierigen Fällen muſs das Veraschen mit gröſserem Aufwand von Zeit auf einem dünnen Platinspatel zu Ende geführt werden.

b. Die Asche wird mit Wasser ausgekocht, welches Gips und kleine Mengen von Alkalisalzen auflöst. Man engt den Auszug ein, bis sich ein schmaler Randsaum zeigt, und sucht längs diesem nach Gipskrystallen (Mikr. An. § 21, a). Ist nur wenig Gips in Lösung gegangen, so erscheinen die Krystalle nicht sogleich; man lege als-

dann das Präparat für 10 Minuten zur Seite, mache inzwischen einen zweiten Auszug mit verdünnter Salzsäure und suche in diesem nach Gipskrystallen.

Gröfsere Mengen von Gips können auf kürzerem Wege aufgefunden werden. Man falte einen Streifen Papier von 20 mm auf 5 mm, verkohle ihn, zerdrücke die Kohle in einem Tropfen Wasser und füge ein Tröpfchen Schwefelsäure hinzu. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, welcher an seinem Geruch und an der braunen Färbung einer silbernen Münze erkannt wird, mit welcher man die Probe bedeckt.

c. Ist kein Gips gefunden, oder bleibt nach wiederholtem Ausziehen der Asche mit verdünnter Salzsäure ein unlöslicher Rückstand, so wird dieser, behufs Untersuchung auf Thon (china clay) mit Schwefelsäure erhitzt. Man verrührt die feuchte Masse mit einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure, dampft auf einem Platinspatel oder auf einem Streifen Glimmer ab und fährt mit Erhitzen fort bis die Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen zu Ende geht. Hierbei wird gebrannter Thon zersetzt und Aluminiumsulfat gebildet, welches durch Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht werden kann. Die Lösung wird durch Abziehen oder Filtrieren geklärt, eingeengt und mittelst Cäsiumchlorid auf Aluminium geprüft (Mikr. An. 42, a). Der Rückstand von der Behandlung mit Säuren besteht hauptsächlich aus pulveriger Kieselsäure, kann aber auch Quarzsplitter enthalten, welche unter 60—80 f. Vergr. gesucht werden. Sie sind klar, farblos, zeigen lebhafte Polarisationsfarben und ritzen das Glas, wenn sie zwischen zwei Objektträgern gerieben werden. Wird chemischer Nachweis der Kieselsäure verlangt, so hat man (auf Platin oder Celluloïd) Fluorammonium und Salzsäure als Lösungsmittel anzuwenden und durch Zusatz von Natriumchlorid das Silicium als Natriumfluosilikat abzuschneiden (Mikr. An. 39, a).

Ein starker Zusatz von Thon verrät sich schon durch die physische Beschaffenheit der Asche, welche alsdann ein festes steifes Plättchen darstellt. Man kann hiervon Vorteil ziehen zu leichter und schneller Aufsuchung des Aluminiums mittelst einer Lösung von Kobaltnitrat. Man bringe auf die Asche, welche in der Pinzette gehalten wird, einen Tropfen Wasser und in diesen ein Tröpfchen der Kobaltlösung, dampfe am Saum der Flamme ab und erhitze schliefslich zu lebhaftem Glühen. Nach dem Erkalten zeigt sich ein ultramarinblauer Fleck.

Graue oder schwärzliche Flecke sind nicht auf Aluminium zurückzuführen, sondern auf Gips oder auf Übermaſs von Kobaltlösung.

62. Seltenere Füllstoffe. Hin und wieder trifft man auf einen weiſsen Füllstoff, welcher die Schwefelwasserstoffreaktion giebt, aber mit Wasser oder verdünnter Salzsäure keine Gipskrystalle liefert. Man hat alsdann Ursache, die Anwesenheit vou Schwerspat (Bariumsulfat) vorauszusetzen. Will man weiter gehen, so muſs man das Papier mit einer Lösung von Natriumkarbonat tränken, trocknen, veraschen, die Asche zunächst mit Wasser und hiernach mit verdünnter Salzsäure ausziehen. In dem salzsauren Auszug ist das Barium mittelst Ammoniumfluosilikat nachzuweisen (Mikr. An. 19, b).

Lithographische Papiere erhalten bisweilen eine Appretur mit Kreide. Sie ist leicht nachzuweisen, indem man ein Stückchen des Papiers in einem Tropfen Wasser kocht, um alle Luft auszutreiben, ein Deckglas auflegt und nachdem man den Rand des Papieres unter schwacher Vergröſserung eingestellt hat, an dieser Seite ein Tröpfchen Salzsäure an den Rand des Deckglases bringt. Man stellt nochmals ein und schiebt nun von der entgegengesetzten Seite einen spitz zugeschnittenen Streifen Filtrierpapier gegen das Deckglas vor, welcher durch Ansaugen des Wassers die Austreibung von Kohlensäure durch die vordringende Salzsäure einleitet.

Auf feinen Kartons kommt Appretur mit Bleiweiſs nnd Zinkweiſs vor, beide leicht zu finden. Man achte auf die Farbe des Papiers, die nicht gelb sein darf, wenn die Probe stichhaltig sein soll, und auf die Farbe der Asche in heiſsem und in erkaltetem Zustande, Zinkoxyd färbt in der Hitze lichtgelb, bei gewöhnlicher Temperatur weiſs, Bleioxyd in der Hitze bräunlichgelb, bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb, es macht auſserdem die Asche leicht schmelzbar. Man kann das Blei mit verdünnter Salpetersäure in Lösung bringen, abdampfen und den Wasserauszug des Abdampfungsrückstandes mittelst Kaliumjodid prüfen (Mikr. An. 22, b).

Schwer schmelzbare gelbe und rötliche Aschen sind auf Eisen zu untersuchen. Ist der Gehalt der Papiere an Ocker oder Eisenrot ansehnlich, so genügt Prüfung auf Magnetismus nach reduzierendem Glühen mit Natriumkarbonat; kleine Beimengungen von Eisenfarbstoffen sind durch Ausziehen der Asche mit konzentrierter Salzsäure in Lösung zu bringen und nach Austreibung des Übermaſses von Säure mittelst Kaliumferrocyanid auf Eisen zu prüfen (Mikr. An. 43, a).

II. Untersuchung der Leimung und Färbung.

63. Leimung des Papiers.

a. Bei Untersuchung der Leimung kommen drei Klebstoffe in Betracht: Stärkekleister, Harz und animalischer Leim; daneben noch Aluminiumsalze (Aluminiumsulfat und Alaun), welche animalischem Leim in kleiner Menge zugesetzt werden, während sie einen wesentlichen Bestandteil des Harzleims ausmachen. Stärke und Harz, oft zusammen angewendet, sind die bevorzugten Klebmittel; animalischer Leim wird nur für Luxuspapiere gebraucht, am häufigsten findet er sich in englischen und amerikanischen Papieren.

b. Stärke ist leicht durch die Blaufärbung mit Jod zu entdecken. Man bestreiche ein Stückchen des Papiers mit einer sehr verdünnten Lösung von Jod in Kaliumjodid. Die Wirkung zeigt sich augenblicklich. Hatte man die Lösung nicht bis zu blaſs strohgelber Farbe verdünnt, so kann die Farbe der Probe im ersten Augenblick grünlich ausfallen. Der blaue Fleck blaſst nach einer halben Stunde ab; zwischen zwei Glasplatten bleibt er bis zum nächsten Tage unverändert. Unter schwacher Vergröſserung zeigen verschiedene Papiermuster Ungleichheiten in der Verteilung der blauen Farbe. In einigen sind die Fasern gleichmäſsig von dem Blau umhüllt, andere sind gefleckt, mosaikähnlich gemustert, als ob Kleb- nnd Füllmasse sich vorzugsweise in gröſseren Lücken zwischen den Faserbündeln angehäuft hätte. Durch welche Eigentümlichkeiten der Herstellungsweise dies ungleiche Verhalten zu Jodlösung hervorgebracht wird, ist mir nicht bekannt; ebenso bleibt sein Zusammenhang mit anderen Eigenschaften des Papiers (Durchlässigkeit, Festigkeit) noch zu ermitteln. Neben Stärke wird nur ausnahmsweise animalischer Leim, dagegen um so öfter Harz angetroffen.

c. Harz kann durch Lösungsmittel ausgezogen werden. Alkohol nimmt einen groſsen Teil desselben auf, unter Mitwirkung von Salzsäure löst er alles Harz, zugleich gehen Aluminiumverbindungen in Lösung. Da das Arbeiten mit Alkohol auf dem Objektträger allerlei Unannehmlichkeiten mit sich bringt, ist Ammoniak vorzuziehen. Man lasse einen Tropfen konzentrierter Ammoniakflüssigkeit zwischen Glas und Papier eindringen, erwärme gelinde, füge Wasser zu und erwärme nochmals. Nach Entfernung des Papiers wird der Probetropfen in einer Ecke des Objektträgers eingeengt. Hat das Ammoniak

Harz aufgenommen, so trübt der Tropfen sich unter dem Einengen. Durch Zusatz von Säure kann alles Harz in Gestalt von durchscheinenden Flocken gefällt werden, welche durch Alkohol wieder in Lösung gebracht werden. Giebt die Prüfung mit Ammoniak ein unsicheres Resultat, so geht man dazu über in dem ausgezogenen Papierstreifen das Aluminiumhydroxyd der Harzleimung zu suchen. Man verfährt, wie bei dem vorhergehenden Versuch, mit der einen Abweichung, dafs an Stelle von Ammoniak ein Tröpfchen Natronlauge zur Anwendung kommt, welche Aluminiumhydroxyd und den Rest der Harzsäuren löst. Die alkalische Flüssigkeit wird mit einem Übermafs von Ammoniumchlorid oder Ammoniumkarbonat abgedampft und der Rückstand zweimal mit einem Tropfen Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende, meistens mit Harzsäuren verunreinigte Aluminiumhydroxyd wird durch Erhitzen mit einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure in neutrales Sulfat umgewandelt. Sind Harzsäuren in erheblicher Menge zugegen, so färbt die Masse sich karmoisinrot, in höherer Temperatur schwarz. Wenn die Entwickelung grauer Dämpfe nachläfst, kann die schwarze Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser ausgezogen werden. Die Lösung wird stark eingeengt und mit einem Körnchen Cäsiumchlorid geprüft, welches die Anwesenheit von Aluminiumsulfat durch farblose, sauber ausgebildete Oktaëder von Cäsiumalaun anzeigt (Mikr. An. 42, a).

d. Animalischer Leim giebt bei erhöhter Temperatur eine ziegelrote Färbung mit Millon's Reagens[1]). Schneller und empfindlicher reagiert Gerbsäure, welche auch in den verdünntesten Lösungen einen flockigen, wenig durchscheinenden Niederschlag hervorbringt. Käufliches Tannin giebt oft unklare Lösungen, man hilft sich dann am besten mit Galläpfeln, wovon man einige dünne Schnitzel nimmt, die mit einem Tropfen warmen Wassers ausgezogen werden. Nach einigen Sekunden kann man die Lösung in den Probetropfen einfliefsen lassen. Gewöhnlich erhält man von 1 qcm Papier, mit heifsem

[1]) Das Reagens wird hergestellt durch Auflösen von 1 ccm metallischem Quecksilber in 9 ccm abgekühlter rauchender Salpetersäure. Es reagiert träge bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 60—100°. Seine Wirksamkeit läfst nach längerem Aufbewahren nach, kann indessen durch kleine Zusätze von Kaliumnitrit aufgefrischt werden. Phenole mit einem Mol. OH und mehrere Albuminstoffe werden durch Millons Reagens in ähnlicher Weise gefärbt wie animalischer Leim.

Wasser ausgezogen, eine starke Reaktion, wenn der Auszug zu einem Tropfen von 7 mm Durchmesser eingeengt ist. Ist die Reaktion wider Erwarten schwach ausgefallen, so dampfe man ab, wasche den Rückstand behutsam mit kaltem Wasser aus und erwärme schliefslich mit einer sehr verdünnten Lösung von Malachitgrün in Wasser. Am Glase haftende Flocken von Leimtannat erhalten hierbei eine lebhaft grüne Farbe.

64. Gefärbtes Papier. In der Masse gefärbte Papiere enthalten sehr billige oder sehr stark wirkende Farbstoffe. Unorganische Farbenpulver werden in derselben Weise beigemengt wie die Füllstoffe, sie gelangen mit diesen in mehr oder weniger verändertem Zustande in die Asche. Dahin gehören: für rötliche Farben Eisenrot und roter Ocker, oft mit Kampesche- oder Katechufarbstoff zusammen angewendet; für Gelb gelber Ocker, selten Bleichromat; für Blau Ultramarin, kenntlich an der Bleichung und Schwefelwasserstoffentwicklung mit starken Säuren. Seltener kommt Berlinerblau vor, an gelbbrauner Färbung mit Natronlauge zu erkennen und an rötlicher Färbung der Asche. Von organischen Farbstoffen findet man am häufigsten: für Violett und schmutzig blau Kampescheholz, für reineres Blau Indigo (von Hadern, oft mit Berlinerblau verstärkt); für Rot Brasilienholz, auch nicht selten Alizarin, von roten Hadern; für Braun Katechu, in extra starken Papieren auch Teer, von geteertem Hanf. Neuerdings werden auch einige Anilinfarben (Wasserblau, Säuregrün) und Azofarbstoffe (Bismarckbraun, Naphtolorange, Diphenylaminorange, Metanilgelb) angewendet. Durch konzentrierte Salzsäure werden die Farbstoffe von Blauholz und Brasilienholz mit roter Farbe, die Anilinfarben als gelb gefärbte saure Salze ausgezogen, welche durch Zusatz von viel Wasser die ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Diphenylaminorange und Metanilgelb werden durch starke Säuren violett gefärbt; von dem ersteren nimmt verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast nichts auf, während Metanilgelb in verdünnter Säure weniger schwer löslich ist. Auf die Salzsäure kann man, um den Rest der organischen Farbstoffe zu zerstören, Bleichnatron folgen lassen. Durch dieses Mittel ist auch Indigo und Alizarin zu zerstören, man hat jedoch nach dem Gebrauch desselben besondere Sorgfalt auf das Auswaschen zu verwenden. Azofarbstoffe werden am besten mit Zinn und Salzsäure behandelt, um sie zu spalten und in lösliche Amidoverbindungen zu verwandeln. Auch hierbei ist auf sorgfältiges

Auswaschen zu achten. Teer kann zum gröfsten Teil durch Kochen mit verdünnter Natronlauge entfernt werden. Die Lösung zeigt gegen Säuren ein ähnliches Verhalten wie die alkalische Lösung der Harzsäuren von vegetabilischer Leimung (63,c). Unlösliche Farbstoffe werden zum gröfsten Teil bei der alsbald zu besprechenden Zerkleinerung des Papiers abgeschieden. Eine Ausnahme machen Anilinschwarz und Druckerschwärze. Das Grau, welches durch sie hervorgebracht wird, ist auf keine Weise zu entfernen.

III. Untersuchung des Papiers in auffallendem Licht.

65. Gefüge des Papiers. Besichtigung in auffallendem Licht kann dienen, eine Vorstellung von dem Gefüge an der Oberfläche des Papiers zu gewinnen. Stark glänzendes Papier pflegt reichlich mit Kleb- und Füllstoffen versehen zu sein, welche die Fasern zum grofsen Teil verdecken. Um eine richtige Vorstellung von dem Gefüge zu erhalten, mufs man diese schönenden Substanzen entfernen, dabei aber gewaltsames Kochen vermeiden, um die Fasern möglichst wenig aus ihrer Lage zu bringen. Man reifse von einem Streifen von 10—15 mm Breite ein Stück von 15—20 mm Länge ab, befeuchte dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit und koche nach Zusatz eines grofsen Tropfens Wasser eine halbe Minute lang. Hierbei ist zu beachten, ob das Wasser getrübt wird, was bei gutem Papier nicht der Fall sein soll, und ferner überzeuge man sich, nötigenfalls unter schwacher Vergröfserung, ob sich Fasern in erheblicher Menge ablösen. Man wird dies bei vielen Schreibpapieren (auch bei geschöpftem Lumpenpapier) wahrnehmen. Der Fabrikant hat sich dann zu sehr auf die starke Leimung verlassen, und nicht bedacht, dafs Feuchtigkeit die guten Eigenschaften eines solchen Papiers wesentlich beeinträchtigen wird. Nach dem Aufkochen wird das ammoniakalische Wasser abgezogen und abgesaugt, das Papier mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen und hiernach durch Absaugen mit Filtrierpapier und gelindes Erwärmen getrocknet. Die mikroskopische Besichtigung, welche 40 bis 60fache Vergröfserung und helles Oberlicht erfordert, lehrt bei Vergleichung mit einem ungekochten Papierstückchen, dafs die meisten Papiersorten durch Entfernung der Kleb- und Füllstoffe viel von der Gleichförmigkeit ihrer Oberfläche einbüfsen. Sie zeigen zahlreiche

Vertiefungen, ungleichmäſsig verteilt und von ungleicher Weite und Tiefe, vereinzelt kommen sogar durchgehende Löcher vor. Einzelne Sorten, von welchen man verlangt, daſs sie Flüssigkeiten aufnehmen sollen ohne dieselben zu verunreinigen und welche zugleich geringe Durchlässigkeit besitzen müssen, machen eine Ausnahme. Hierher gehören photographische Papiere und Aquarellpapiere, welche sich durch verhältnismäſsig dünne Fasern (am abgerissenen Rande freiliegend) und durch Kleinheit und gleichmäſsige Verteilung der Grübchen auszeichnen. Vereinzelt wurde ähnliches Gefüge an hochfeinem Druckpapier angetroffen. Sehr verbreitet ist unvollkommener Parallelismus von einem Teil der Fasern nach einer Richtung. Er scheint dem Maschinenpapier eigen zu sein, und mit ihm dürfte das Vorkommen ungleich groſser und ungleichmäſsig verteilter Lücken, sowie die ungleiche Festigkeit und Dehnbarkeit in der Längs- und Querrichtung in Zusammenhang stehen. Verfilzung im gewöhnlichen Sinne des Worts ist gewiſs nicht die Ursache des Zusammenhaltens der Fasern, denn hierfür ist die Kräuselung bei den meisten derselben ganz ungenügend. Ob Verflechtung durch Zerfaserungsprodukte statthat, ist an Flächenansichten nicht auszumachen. Querschnitte sind von dickem Zeichenpapier ohne Schwierigkeit anzufertigen', und selbst von festem Filtrierpapier erhält man ohne Anwenduug von Klebmitteln brauchbare Schnitte, wenn man die Kante, an welcher das Messer angesetzt werden soll, scharf umknifft. Die Untersuchung wird durch schwache Färbung mit Methylenblau wesentlich erleichtert. Man hat 150 fache bis 200 fache Vergröſserung und durchgehendes Licht anzuwenden. Die Abbildung Fig. 32, Taf. III stellt die halbe Dicke eines starken Zeichenpapiers[1]) bei 200 facher Vergröſserung, die Abbildung Fig. 31, die ganze Dicke von festem Filtrierpapier bei 150 facher Vergröſserung dar. In dem Zeichenpapier macht sich Schichtung parallel zur Oberfläche geltend, mit flachen Hohlräumen zwischen den Schichten. Die Verbindung und Dichtung ist offenbar durch die zahlreichen Fibrillen hergestellt, welche stellenweise zu wirren Knäueln angehäuft sind. Der Querschnitt des Filtrierpapiers macht mehr den Eindruck eines unvollkommenen Flechtwerks; die Fibrillen sind kurz und spärlich, nirgends zu Knäueln angehäuft. Weiterem Eingehen auf diesen interessanten Gegenstand stellt sich

[1]) Lose Fasern dieses Papiers in Fig. 14, § 12.

das Bedenken entgegen, dass die Beobachtungen noch zu gering an Zahl und zu jungen Datums sind.

66. Untersuchung auf Jute und Holzschliff. Jute und Holzschliff lassen sich durch die weiter oben (38) besprochenen Holzstoffreagentien ohne Auskochen und Zerteilung des Papiers sichtbar machen. Nimmt man das Mikroskop zu Hilfe, so erscheinen die einzelnen Teilchen mit so guter Begrenzung, dafs Zählung und Schätzung ganz thunlich scheint. Als färbendes Reagens dient für gelbes und graues Papier das Chlorhydrat von m-Phenylendiamin, welches rotbraun färbt, für bläuliches, grünliches und hellbraunes das Sulfat von Dimethyl-p-Phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin), welches karmoisinrote Färbung hervorbringt. Für rötliche und dunkelfarbige Papiere ist die gelbe Färbung geeignet, welche man mit dem Chlorhydrat von β-Naphtylamin erhält.

Bei Ausführung der Versuche kann man in folgender Weise zu Werke gehen. Ein Stück des zu untersuchenden Papiers von etwa 20 mm Länge und 10 mm Breite wird an den Schmalseiten auf einen Objektträger geklebt und in der Mitte, ohne das Trocknen des Leims abzuwarten, mit einer verdünnten Lösung des Reagens (etwa 1:50) dünn überstrichen. Bauscht es sich, so wird es wieder straff gezogen und nun durch gelindes Erwärmen getrocknet. In halb trockenem Zustande kann es durch Andrücken eines erwärmten Objektträgers vollends geebnet werden. Zum Absuchen bediene man sich eines Objektivs, welches mindestens 20 mm Objektabstand hat. Ein Spiegelchen von etwa 15 mm Breite und 25—30 mm Länge leistet hierbei durch Verstärkung der Beleuchtung vortreffliche Dienste. Es erhält als Fufs an der Rückseite einen im Winkel von 80° gebogenen Streifen Zink- oder Messingblech angekittet, von dem zwei Zipfel um das Glas herumgebogen sind, um es vollends festzuhalten. Diese kleine Vorrichtung wird auf den Objekttisch zwischen das Objektiv und den Ständer des Stativs gesetzt, so dafs die spiegelnde Fläche ein wenig gegen das Objektiv geneigt ist, und nahe an dasselbe herangeschoben.[1]) Die Helligkeit wird hierdurch in solchem Mafse verstärkt, dafs auch bei trüber Luft 80 fache Vergröfserung angewendet werden kann, und Unterscheidung von Jute und Holzschliff in den meisten Fällen gelingt.

[1]) Fig. 33, Taf. II ist in dieser Weise nach einem Holzschliff enthaltenden Briefpapier gezeichnet.

Für Zählung lege man auf das Präparat ein dünnes Metallplättchen mit einer quadratischen Öffnung von 1.5 oder 2 mm Kantenlänge.

Andere Gemengteile in dieser Weise aufzusuchen ist bis jetzt nicht gelungen, da die Leimung des Papiers bei Anwendung von Jod und von Farbstofflösungen Störungen zuwegebringt.

IV. Zerfaserung des Papiers.

67. Abgekürztes Verfahren für kleine Proben. Ist es nur um Ermittelung der in gröfserer Menge anwesenden Faserstoffe zu thun, so kann man sehr schnell und mit unbedeutender Schädigung des Untersuchungsobjekts zum Ziel gelangen. Man setzt einen Tropfen Wasser auf das Papier und reibt es in kurzen parallelen Strichen mit einer ziemlich flach gehaltenen Präpariernadel. Nach einigen Sekunden hat sich ein Häufchen loser Fasern angesammelt, welche man mit der Nadel abhebt und mit Hilfe einer zweiten Nadel auf einem Objektträger in einem Tropfen Wasser zerzupft. Kleb- und Füllstoffe bleiben gröfstenteils in dem Wasser, welches sich auf dem Papier befindet. Will man ganz sicher gehen, so kann man die Fasern auf dem Objektträger mit ein wenig Alkali erwärmen und durch zweimaliges Absaugen auswaschen. In einzelnen Fällen, wo es gilt, die Reinheit von Leinen- und Hanfpapier festzustellen, kann Absaugen mit Filtrierpapier unstatthaft ein, hier hilft man sich durch einen Kunstgriff, welcher auch bei Versuchen mit gröfseren Tropfen von Farbstofflösungen von Nutzen ist. Man zieht auf dem horizontal gehaltenen Objektträger mit einem Platindraht oder einem dünnen Glasstäbchen einen kleinen Tropfen Wasser zu einem Flüssigkeitsfaden aus, der schliefslich mit dem Probetropfen in Berührung gebracht wird, schiebt die Fasern in einer Ecke des Objektträgers zusammen, legt davor das Stäbchen flach an und neigt den Objektträger so, dafs die Flüssigkeit in dem vorgezeichneten Kanal abläuft. Die letzten Anteile bringt man zum Ablaufen, indem man den Glasstab langsam aufrichtet. Mit einiger Aufmerksamkeit bringt man es bald dahin, dafs nur vereinzelte Fäserchen mitgeführt werden.

68. Zerteilung gröfserer Proben.

a. Für eingehende Untersuchung ist es nötig, ein Stückchen Papier von 2 bis 3 qcm vollständig zu zerteilen und dabei Kleb- und Füllstoffe zu entfernen. Die Probe wird in Stückchen von 5 mm zerrissen

und diese werden mit einprozentiger Natronlauge gekocht. Drei- bis viermaliges Aufkochen ist ausreichend, um Harzleimung in Lösung zu bringen und man hat alsdann, bei Anwendung einer so stark verdünnten Lauge, keine Ursache, Zerstörung von Wolle und Seide zu fürchten. Durch mehrmaliges Auswaschen mit heiſsem Wasser verschwindet eine gelbliche Färbung der Masse, wenn die Färbung durch Zersetzung von Harzleim veranlaſst war. Ist Holzschliff zugegen, so bleibt ein stumpfes Gelb bestehen.

b. Die Zerfaserung wird am besten durch Schütteln mit Wasser in einem zur Hälfte gefüllten cylindrischen Fläschchen bewerkstelligt. Durch Zugabe von Porzellankügelchen oder Granaten, wie die Charlottenburger Prüfungsanstalt vorschreibt, wird die Zerteilung beschleunigt. Diese Zusätze haben den Übelstand, daſs man im ungewissen sein kann, ob nicht durch dieselben Fasern von einer Probe in die andere verschleppt werden und ob nicht Glas- und Steinsplitterchen in die Proben gelangen. Nach einigen Versuchen wurde in einer Spirale aus steifem Draht ein wirksames und einwurfsfreies Hilfsmittel zur Zerfaserung der Papierstückchen gefunden. Hartgezogener Eisendraht von 0.5—0.7 mm Dicke ist hierfür geeignet, besser ist Nickeldraht, welcher dem Rosten nicht unterworfen ist. Hat man die Gelegenheit, so plätte man den Draht in einem Walzwerk auf $^2/_3$ der anfänglichen Dicke. Er rollt sich dann gleichmäſsiger und gewinnt an Wirksamkeit. Man rollt den Draht in Schraubenwindungen um einen Bleistift oder um ein Glasrohr von passender Dicke, zieht die Schraube auf die Länge des Schüttelcylinders aus, drückt die Enden nach einwärts und biegt die Hohlschraube zu einem Sechstelkreis. Hiermit wird bezweckt, daſs die Enden und die Mitte gegen das Glas geklemmt sind und zugleich, daſs die Flüssigkeit bei dem Schütteln nirgends ungehemmten Durchgang findet. Man schiebt zuerst die Spirale in den Schüttelcylinder, bringt alsdann die Papierstückchen ein, spült mit Wasser nach und füllt damit bis zu halber Höhe des Schüttelcylinders auf. Die Zerfaserung erfolgt schnell und die Fasern werden gründlich gespült, da sie gröſstenteils um die Drahtwindungen geschlungen sind. Kann man sich mit Material für eine Anzahl von Präparaten der Fasern begnügen, so wird das Wasser mit den darin aufgeschwemmten Fasern und Füllstoffen weggegossen, das Schütteln mit reinem Wasser wiederholt und man hat nun an der Spirale gut gespültes Material für eine groſse Zahl von Präparaten. Will man

das sämtliche Material sammeln, so wird der Cylinder in einen Retortenhalter gespannt, die oberste Windung der Spirale mit einer Klemmpincette gefafst, eine zweite Pincette unter leichtem Druck von der Seite her um diese Windung gelegt, und nun die Spirale herausgeschraubt, wobei die lose angelegte Pincette die Fasern abstreift. Nachdem fünf oder sechs Windungen gereinigt sind, läfst man die Klemmpincette fahren und dreht aus freier Hand weiter. Die Spirale wird in einem weiten Cylinder mit Wasser geschüttelt, getrocknet[1]) und gebürstet. Sicherheitshalber kann man sie vor abermaligem Gebrauch rasch durch eine Bunsenflamme ziehen; versengte Fäserchen sind dann leicht durch Überfahren mit einem Staubpinsel zu entfernen.

c. Scheidung der Fasern von dem trüben Wasser ist am leichtesten durch Anwendung von Wärme zu erreichen. Man schüttet die milchige oder dünnbreiige Masse in ein halbkugeliges Porzellanschälchen (am besten gestielt), spült mit so viel Wasser nach, dafs das Schälchen nahezu gefüllt wird und erwärmt rasch zu beginnendem Sieden. Dabei zieht die Fasermasse sich von der Wandung der Schale zurück und kommt an die Oberfläche, so dafs man die trübe Flüssigkeit abgiefsen kann, wobei die Fasern mit einem Löffel zurückgehalten werden, oder sie mit einem Sieblöffel herausschöpfen. Letzteres Verfahren ist vorzuziehen, wenn man nach schweren Beimengungen (Sand, Schwerspat) suchen will. Behufs vollständiger Abscheidung der Füllstoffe kann das Schütteln und Ausschöpfen wiederholt werden.

69. Untersuchung des Spülwassers.

a. Statt wie in 61, 62 und 64 gelehrt wurde, Füll- und Farbstoffe in besonderen Papierproben zu ermitteln, kann man die meisten derselben in dem Wasser auffinden, welches zum Zerfasern und Spülen gedient hat. Für mehrere der fraglichen Substanzen (Quarz, Schwerspat, Ultramarin und Smalte, schwer lösliche organische Farbstoffe) bietet dies Verfahren mehr Aussicht auf Erfolg als das oben beschriebene. Man kann das trübe Wasser mehrere Stunden lang absetzen lassen und hiernach vorsichtig abgiefsen. Schneller kommt man mit Ausschleudern zum Ziel, welches in zwei bis drei Minuten einen festanliegenden Bodensatz liefert, in welchem die Füllstoffe nach mikrochemischen Methoden zu suchen sind.

---

[1]) Am schnellsten in einem schräg gehaltenen heifsen Lampencylinder.

b. Zusatz von Salpetersäure (unter Deckglas) löst Kreide und Bleiweifs unter Gasentwickelung (Mikr. An. 40, b). Auskochen mit sehr verdünnter Salzsäure löst Gips, welcher durch Einengen zur Krystallisation gebracht wird (61). Bei gelbbrauner und schmutzigroter Farbe des Bodensatzes hat man Ursache, nach Eisen zu suchen (62), bei blauer und grünlicher Farbe auch nach Ultramarin, seltener nach Smalte. Man sucht dann in einem Teil des Bodensatzes nach Kreide, in einem anderen nach Ultramarin. Ist Kreide anwesend, so wird der gröfste Teil derselben mittelst Essigsäure ausgezogen, wobei die Farbe des Niederschlages dunkler wird, alsdann wird ein Tröpfchen Schwefelsäure zugesetzt und das Präparat für fünf Minuten mit einer blank geputzten Silbermünze bedeckt. Ein brauner Fleck auf dem Silber zeigt Ultramarin an. Smalte bleibt nach dem Ausziehen des Gipses mit Schwerspat, Thon und Quarz zurück, in Gestalt blauer, durch starke Säuren nicht veränderter Glassplitter, die bei mikroskopischer Untersuchung des Rückstandes sogleich ins Auge fallen. Will man darin die Anwesenheit von Kobalt nachweisen, so kann man mit einer in Glycerin getauchten Nadel aus dem getrockneten Rückstand auslesen und die bekannte Lötrohrreaktion in einer Boraxperle anwenden, oder nach Aufschliefsung mit Natriumkarbonat mikrochemische Reaktionen (Mikr. An. 11, a, b). Quarz, in Körnern und Splittern wird an den reinen und starken Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nikols erkannt. Gemahlener Schwerspat polarisiert auch recht stark, ist aber leicht von Quarz zu unterscheiden, welchem Spaltbarkeit abgeht, während auch die kleinsten Stückchen Schwerspat unverkennbare Spaltflächen zeigen. Permanentweifs polarisiert schwach, wie Thon, von welchem es unter dem Mikroskop nicht zu unterscheiden ist. Von dem mikrochemischen Nachweis dieser Substanzen ist bereits (61, 62) die Rede gewesen. Sind so viele Fasern mit den Füllstoffen gemengt, dafs sie störend werden, so mufs man vor der Anwendung von polarisiertem Licht einäschern, darf hierbei aber nicht über Dunkelrotglut hinausgehen, weil sonst Schwerspat schmelzen und Quarz trübe werden könnte.

c. Die schwach getrübte Flüssigkeit, welche nach dem Schleudern abgegossen ist, enthält lose Flocken feinzerrissener Fasern und an diesen haftend sehr kleine Teilchen von Füllstoffen. Sie kann auch durch Farblacke und feine Teilchen von Ultramarin und Berlinerblau gefärbt sein. Abdampfen auf ein Drittel des Volumens pflegt die

Flocken gröber zu machen. Man versucht dann nochmals Abscheidung durch Ausschleudern; im Notfall filtriert man durch ein möglichst kleines Filter und verfährt mit dem gefärbten Teil desselben nach 64.

V. Unterscheidung der Papierfasern.

A. Gruppenteilung mit Hilfe von Jodpräparaten.

W. Herzberg, Papier-Prüfung. Berlin, Jul. Springer, 1888. In franz. Bearbeitung von G. E. Gaiteau: Analyse et essais des papiers par W. Herzberg, Paris, Gauthier Villars, 1894.

70. Gruppenteilung mittelst Jodlösung. Nach Herzberg färbt eine fünfprozentige Lösung von Jod[1]):

Holzschliff und Jute gelb Gruppe 1.
Zellstoffe von Holz, Stroh, Esparto bleiben ungefärbt Gruppe 2.
Baumwolle, Flachs, Hanf werden bräunlich gefärbt Gruppe 3.

Die Färbung in Gruppe 1 läfst an Schnelligkeit und Stärke nichts zu wünschen übrig, auch hält sie lange an, nach 24 Stunden hat sie noch nichts von ihrer Lebhaftigkeit eingebüfst. Dasselbe Verhalten wie Holzschliff und Jute zeigen Wolle und Seide.

In Gruppe 2 ist anzumerken, dafs nur völlig gebleichter Zellstoff in Jodlösung von der angegebenen Konzentration farblos bleibt. Halbgebleichter, sogen. Sekunda-Zellstoff nähert sich in seinem Verhalten der Gruppe 1.

Das Verhalten von Gruppe 3 wird Anlafs gegeben haben, nach einem anderen Reagens für Gruppenteilung zu suchen. Die Braunfärbung der Fasern dieser Gruppe ist nicht entfernt so schön, wie die gelbe Färbung auf den Fasern von Gruppe 1. Mit verdünnten Lösungen des Reagens erhält man nur Spuren von Färbung.

71. Gruppenteilung mittelst Chlorzink-Jodlösung. Herzbergs Anleitung zur Papieruntersuchung enthält keine Angaben über die Anwendung dieses Reagens. In allgemeinem Gebrauch ist eine Lösung[2]), welche Baumwolle weinrot bis violettlichrot färbt (Fig. 22, Taf. I).

---

[1]) Das Jod wird in die zwanzigfache Menge Wasser gebracht und Kaliumjodid bis zu vollständiger Lösung zugesetzt.

[2]) 90 T. einer Lösung von Zinkchlorid in Wasser vom spez. Gew. 2,0; 6 T. Kaliumjodid; 10 T. Wasser und Jod im Übermafs. Oder, nach Höhnel: 1 T. Jod, 5 T. KJ, 30 T. $ZnCl_2$, 14 T. Wasser. Färbt blauviolett.

Gruppe 1. Wolle, Seide, Jute, Holzschliff. — Gelb bis bräunlichgelb. Ungebleichter Hanf bald gelb, bald grünlich.

Gruppe 2. Baumwolle, Flachs, gebleichter Hanf. — Bräunlichrot (bordeauxrot) bis violettlichrot.

Gruppe 3. Zellstoff von Stroh, Esparto, Holz. — Blau bis blauviolett.

Hanf ändert seine Stellung je nach dem Grade von Bleichung; dasselbe gilt von Zellstoff. Sekunda-Zellstoff kommt zwischen Gruppe 2 und 3 zu stehen, er kann gleiche Färbung mit Baumwolle annehmen.

Weiter ist zu bemerken, daſs die Färbungen in hohem Grade von dem Wassergehalt des Reagens und der Faserprobe abhängig sind. Bei zu groſsem Gehalt an Zinkchlorid färbt das Reagens auch den Flachs blau, bringt an den Fasern von Gruppe 2 Quellungen hervor und zerstört die Fasern von Gruppe 3. Wird es hingegen durch zu groſsen Wassergehalt der Fasern in ungehörigem Maſse verdünnt, so erhalten die Fasern von Gruppe 3 eine rotviolette, die von Gruppe 2 eine bräunliche oder gelbliche Farbe.

Hat man die Lösung des Reagens in einem mit Marken versehenen Proberöhrchen durch wiederholten Zusatz kleiner Wassertropfen, Umschütteln und Eintauchen angefeuchteter und zwischen Filtrierpapier ausgedrückter Baumwollfasern abgestimmt und nach diesen Versuchen den Inhalt der Vorratsflasche auf den richtigen Wassergehalt gebracht, so läſst sich gut damit arbeiten. Man sauge die Probe möglichst vollständig mit glatt abgeschnittenen Streifen Filtrierpapier ab, setze einen reichlich bemessenen Tropfen des Reagens auf, verteile mit einem Platindraht oder einem spitzigen Glasstäbchen und lege ein Deckglas auf. Ohne Deckgläser fällt die Farbe am Rande der Probetropfen schwächer aus als in der Mitte, und die Präparate bleiben nur 10 Minuten lang in gutem Zustande. Unter Deckgläsern halten sie sich einen halben Tag lang unverändert, jedenfalls lange genug, um Zählungen ausführen und Zeichnungen machen zu können.

Bei sorgfältiger Ausführung der Versuche mit Chlorzink-Jodlösung kann man kleine Unterschiede in der Färbung von Flachs und Baumwolle und in der Färbung der Zellstoffe von Holz und von Stroh wahrnehmen. Flachs nimmt einen mehr bräunlichen Farbenton an, und Holzzellstoff erscheint neben den rein blau gefärbten Strohzellen violettlich. Ein geübter Beobachter mit feinem Unterscheidungsver-

mögen für Farben wird hiervon Nutzen ziehen können, für allgemeine Anwendung sind diese Farbenunterschiede zu fein und auch zu sehr von Zufälligkeiten abhängig, von ungleicher Beschaffenheit und ungleicher Zerfaserung der Lumpen und von ungleicher Bleichung zusammen verarbeiteter Partien Zellstoff.

72. Unterscheidung der einzelnen Faserstoffe mit Hilfe von Chlorzink-Jodlösung. Bei Anwendung von Jod-Jodkaliumlösung (70) ist man für die Erkennung der einzelnen Faserstoffe wesentlich auf morphologische Kennzeichen angewiesen, allenfalls kann man noch das eine oder andere Reagens für Holzstoff (38) zu Hilfe nehmen. Mit der Methode, welche sich auf die Anwendung von Chlorzink-Jodlösung stützt, ist es besser bestellt. Auch hier stehen die morphologischen Kennzeichen im Vordergrunde, ihre Anwendung ist aber durch die weiter gehende und zuverlässigere Gruppenteilung wesentlich erleichtert. Wolle ist an der Färbung, der Form und Oberfläche-Beschaffenheit leicht und sicher zu erkennen, und dasselbe kann von Holzschliff gesagt werden. Für sichere Erkennung von Jute neben Holzschliff ist man auf morphologische Kennzeichen dünner Fasern und isolierter Zellen (13) angewiesen. Hanf kann ernstliche Schwierigkeiten machen. In ungebleichtem Zustand nimmt er ähnliche Färbung an wie Jute, in gebleichtem Zustande verhält er sich wie Flachs. Zumal in diesem letzteren Falle häufen sich die Schwierigkeiten, da die morphologischen Kennzeichen der Unterscheidung wenig Anhalt bieten und auch die Quetschung und Zerreifsung bei Hanf und Flachs gleichen Verlauf nimmt (vgl. §§ 11, 12, Fig. 13 u. 14). Man geht wohl nicht zu weit, wenn man sagt, dafs die Unterscheidung in stark zerkleinertem (schmierig gemahlenem) Zustande unmöglich werden kann. Für die Unterscheidung zwischen Flachs und Baumwolle und zwischen Holz- und Strohzellen hat man neben den morphologischen Kennzeichen (10, 11; 17, 19) an den weiter oben (71) besprochenen feinen Farbenunterschieden einen Anhalt, auf den man sich indessen nicht allzusehr verlassen darf. Die starke Seite der Methode ist die schnelle und leichte Unterscheidung der vegetabilischen Spinnfasern von Zellstoff. Hierbei wird vorausgesetzt, dafs die Spinnfasern in gut erhaltenem Zustande zugegen sind und der Zellstoff gut gebleicht. Alsdann entsteht mit Chlorzink-Jodlösung ein Farbenunterschied, welcher stark genug ist, um von den meisten Beobachtern ohne irgend welche Unsicherheit wahrgenommen zu werden und der

das Auge nicht ermüdet. Halb gebleichter Zellstoff (Sekunda-Zellstoff) kann Schwierigkeiten machen. Er nimmt eine rötliche Farbe an, welche derjenigen, welche das Reagens auf Baumwolle hervorbringt, recht ähnlich ist, und man ist wieder in der Lage, sich mit morphologischen Kennzeichen helfen zu müssen. Fasern von Papier, welches aus alten Lumpen hergestellt ist, zeigen mit Chlorzink-Jodlösung abweichendes Verhalten, welches durch starke Quetschung und Zerreifsung (schmierige Mahlung) gesteigert wird. Der Unterschied in der Färbung der Spinnfasern und des gebleichten Zellstoffs verliert hier viel von seiner Schärfe. Die Fibrillen, welche von beschädigten Flachsfasern abspreizen (11, Fig. 13) und die wolligen Flocken verfilzter Fibrillen, woran derartige Papiere (Dokumentenpapier, photographisches Papier) reich sind, erhalten violette und bläuliche Farbentöne, nicht selten sind Faserstücke rein blau gefärbt, die auf Grund ihres Gefüges für zerquetschten Flachs gelten müssen, hin und wieder finden sich auch unbeschädigte violett und blau gefärbte Stücke von Flachs- und Baumwollfasern[1]), deren abnormales Verhalten (auch bei Versuchen mit Teerfarbstoffen hervortretend) wohl auf Rechnung weit getriebener Bleichung (Bildung von Oxycellulose) während langen Gebrauchs der Gewebe zu bringen ist. Schiebt man auch hier die morphologischen Kennzeichen vor, so gelangt man auf den Standpunkt von Wiesner, dem es für ausgemacht gilt, dafs mit Reagentien an gebleichten Fasern nichts zu erreichen ist. Mir scheint, dafs man die Sache nicht so leicht aufgeben darf, und glaube auch, dafs ein Ausweg zu finden ist, durch weiter getriebene Verdünnung der Chlorzink-Jodlösung. Geht man mit dem Zusatz von Wasser so weit, dafs Baumwolle noch entschieden rötlich gefärbt wird (ein rötliches Mahagonibraun) so wird der Unterschied in der Färbung der zerrissenen Flachsfasern und des Zellstoffs stärker. Die ersteren erscheinen nun in einem trüben bräunlichen Rot, während das Violett des Holzzellstoffs kaum eine Veränderung erlitten hat. Freilich könnte man geltend machen, dafs hiermit die Schwierigkeit nicht weggeschafft, sondern nur von einer Stelle zur anderen verschoben wurde, weil jetzt unversehrter Flachs und Hanf entschieden braun erscheinen, infolge des Überwiegens der färbenden Wirkung des freien Jods über die hydrolysierende Wirkung des Chlorzinks. Allein es ist auch zu er-

[1]) Ausführlicher abgehandelt in den Aufsätzen von Dr. P. Klemm über Schwierigkeiten der Papieruntersuchung in Papier-Zeitung, XX, No. 25, 26.

wägen, daſs Verwechslung von gebleichtem Flachs und Hanf mit ungebleichtem Hanf und Jute viel weniger zu fürchten ist als Verwechslung gebleichter Fasern untereinander, die überdies durch Quetschung und Zerreiſsung unkenntlich gemacht waren. Wohl kann man die Frage stellen, ob nicht angesichts der beregten Schwierigkeiten andere, wenngleich weniger schnell wirkende Reagentien an die Stelle der Chlorzink-Jodlösung zu setzen wären, Reagentien von bleibender Wirkung, welche keine wirksamen Bestandteile abdunsten lassen, welche weniger empfindlich gegen Verdünnung sind und welche nicht die unbequeme Eigenschaft besitzen, Metall, welches damit in Berührung gekommen ist, durch tief einfressende Rostflecke zu verunzieren. Ich bin auf dem Punkt gewesen, diese Frage mit ja zu beantworten, muſs mich aber jetzt, nach eingehender Untersuchung der Wirkung verdünnter Lösungen, zu der Überzeugung bekennen, daſs geübte und besonnene Beobachter damit gut werden arbeiten können. Die Verlegung des Schwerpunktes in die Wahrnehmung kleiner Einzelheiten des Gefüges, oft nur Entstellungen desselben durch mechanische Eingriffe der Fabrikation, macht den Gebrauch starker Vergröſserungen und damit beträchtlichen Aufwand an Zeit und Arbeitskraft für das Absuchen der Präparate zu einem unvermeidlichen Übel. Kürzlich ist darauf hingewiesen worden, daſs in schmierig gemahlenem Papierzeug dennoch ein ansehnlicher Rest von Faserstückchen bleibt, welcher nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Dies halte ich für vollkommen richtig und schlieſse mich auch der Auffassung an, daſs von quantitativer Analyse, im Sinne des analytischen Chemikers, mit Hilfe von Chlorzink-Jodlösung und Mikroskop, keine Rede sein kann, sondern nur von einer, je nach der Übung des Beobachters und der aufgewendeten Zeit mehr oder weniger angenäherten Schätzung, deren Ergebnisse man Kürze halber in Prozenten mitteilt. Aber zugleich möchte ich meine Überzeugung aussprechen, daſs an diesem Stand der Dinge durch Hinzuziehung anderer Reagentien und Untersuchungsmethoden nur insoweit zu ändern und zu bessern sein wird, als dadurch die Arbeit erleichtert und abgekürzt werden kann. Für schnelle Orientierung über die Gemengteile einer Papiermasse leistet Chlorzink-Jodlösung in Händen eines geübten Beobachters Vorzügliches und kann Praktikern, welche ein Universalreagens verlangen und über einen Handlanger für das lästige Reinigen der vielen Deckgläser verfügen können, warm empfohlen werden.

B. Gruppenteilung mit Hilfe von polarisiertem Licht und Farbstoffen.

73. Gruppenteilung nach Polarisation und Dichroismus.

a. Für die Polarisationsfarben von Papierfasern kann auf die Übersicht am Schlusse von § 28 verwiesen werden. In die unter 44 c gegebene Gruppenteilung der Spinnfasern nach Polarisationsfarben reihen die Papierfasern sich folgendermafsen ein.

1. Dicke Fasern.
   1 a. Schwach polarisierend: Wolle, Manilahanf.
   1 b. Stark polarisierend: Hanf, Jute, Holzschliff.
2. Dünne Fasern.
   2 a. Schwach polarisierend: Seide, Baumwolle, Zellstoff.
      aa. Gleichmäfsig gefärbt: Seide, Zellstoff von Holz, Stroh, Esparto.
      ab. Ungleichmäfsig gefärbt: Baumwolle.
   2 b. Stark polarisierend: Flachs, zerfaserter Hanf.

Wolle ist in Papiermasse nur zufällig und in kleiner Menge vorhanden. Seide wird man selten antreffen. Dagegen ist Manilahanf gar nicht selten; wahrscheinlich ist er meistens mit Hanf und Jute verwechselt worden.

b. Zieht man neben den Polarisationsfarben den Dichroismus in Betracht, welcher nach Färbung mit Kongorot oder Benzoazurin auftritt, so zerfällt 1 b in:

1 b α. Nicht dichroitisch: Holzschliff.
b β. Schwach dichroitisch: Jute.
b γ. Stark dichroitisch; Hanf.

2 a zerfällt in:

2 a a α. Nicht dichroitisch: Espartozellen.
a a β. Schwach dichroitisch: Holzzellen.
a a γ. Stark dichroitisch: Strohzellen.
2 a b. Schwach dichroitisch: Baumwolle.

2 b zeichnet sich durch besonders starken Dichroismus aus.

74. Gruppenteilung mit Hilfe von Farbstoffen.

a. Dieselbe Faserprobe, welche zur Voruntersuchung in polarisiertem Licht gedient hat, kann weiter für einen Färbungsversuch mit Malachitgrün und Kongorot (45) benutzt werden. Gilt es, an Zeit und Material zu sparen, so kann man die Prüfung auf Dichroismus (73 b) in den Färbungsversuch einschieben, wobei man folgender-

maſsen zu Werke geht. Nachdem die Polarisationsfarben aufgezeichnet sind, färbt man (nach 46 a) mit Malachitgrün[1]), wäschst aus und zeichnet das Ergebnis dieser Färbung auf. Es folgt sodann die zweite Färbung (46 b) mit Kongorot, deren Ergebnis nun zweimal beobachtet wird, zuerst in gewöhnlichem Licht, zur Feststellung der stattgehabten Umfärbung (45, Gruppe B), danach mit eingeschobenem Objektischnikol, zur Beobachtung und Schätzung des Dichroismus.

Gruppe A. Durch Malachitgrün **wasserecht** gefärbt:
Seide, Wolle, Jute, Holzschliff.
Aa. Durch aromatische Amine nicht umgefärbt: Seide, Wolle.
Ab. Durch Amine umgefärbt: Jute, Holzschliff.

Gruppe B. Durch Malachitgrün **halbecht** gefärbt:
Hanf, Manilafaser, halbgebleichter Zellstoff.
Ba. Stark polarisierend und stark dichroitisch: Hanf.
Bb. Schwach polarisierend und wenig dichroitisch: Manilafaser, Esparto.
Bc. Schwach polarisierend, deutlicher Dichroismus: Holz- und Strohzellen.

Gruppe C. **Unecht** mit Malachitgrün, vollständige Umfärbung durch Benzidinfarbstoffe.

Hierher gehören: Baumwolle, Flachs, gebleichter Hanf, gebleichter Zellstoff von Holz, Stroh und Esparto.
Ca. Schwach polarisierend: Baumwolle, Zellstoff.
aa. Schwacher Dichroismus: Baumwolle, Esparto.
aaα. Polarisationsfarbe gleichmäſsig: Esparto.
aaβ. Polarisationsfarbe ungleichmäſsig: Baumwolle.
ab. Deutlicher Dichroismus: Holzzellen.
ac. Starker Dichroismus: Strohzellen.
Cb. Stark polarisierend, Dichroismus sehr stark: Flachs, Hanf.

b. Für die Beobachtung genügt meistens 60—80 fache Vergröſserung, nur ausnahmsweise, für die Untersuchung sehr kleiner Faserstückchen, ist dieselbe auf 150 bis 200 zu steigern. Diese Herabminderung der Vergröſserung auf die Hälfte derjenigen, welche

[1]) Selbstverständlich nur in dem Fall, daſs die Voruntersuchung Anzeichen von Gruppe 1 ergeben hat. Sonst geht man sogleich zur Färbung mit Kongorot über.

für das Verfahren mit Chlorzink-Jodlösung üblich ist, wird durch die viel weiter gehende Gruppenteilung möglich gemacht; sie sichert dem neuen Verfahren den Vorzug kürzerer und leichterer Arbeit, bei welcher Augen und Wahrnehmungsvermögen des Beobachters geschont werden. Das Zusammenwirken von Polarisation und Färbung ist hier einwurfsfrei, weil keines der in Anwendung kommenden Reagentien Veränderungen in den Kohäsionsverhältnissen der Fasern herbeiführen kann.

c. Gruppe A. Durch die Färbung mit Malachitgrün werden in vielen Papierproben kleine Stückchen von Wolle sichtbar gemacht, die man ohne dieses Untersuchungsmittel gar nicht vermutet haben würde. Ebenso hat man an dem Malachitgrün ein vortreffliches Reagens um Jute und Holzschliff sichtbar zu machen. Holzschliff wird meistens auf den ersten Blick erkannt; um die Anwesenheit von Jute in diesem Stadium der Untersuchung festzustellen, achte man auf die dünnsten Fasern, welche nach der Färbung die charakteristische Ungleichmäfsigkeit des Hohlraums leicht wahrnehmen lassen. — Auf der Grenze der Gruppen A und B stehen Manilahanf und stark verholzte Espartozellen, welche diesem Faserstoff fast niemals fehlen und seine Auffindung neben Strohzellstoff ausserordentlich erleichtern. Manilahanf unterscheidet sich von Jute durch schwächere Polarisation, schwache Färbung mit Naphtylamin und m-Phenylendiamin und durch den weiten, leicht wahrzunehmenden Hohlraum.

Gruppe B. Das Grün der Fasern dieser Gruppe wird durch wiederholtes Auswaschen mit heifsem Wasser merklich gebleicht, und bei andauernder Einwirkung von Kongorot erfolgt Umfärbung, wobei Mischfarben zwischen Violett, Blau und Blaugrün entstehen. Am längsten widersteht das Grün auf Manilahanf, nächstdem folgt Hanf. Beide sind leicht durch die ungleiche Polarisation und durch den starken Dichroismus zu unterscheiden, welcher nach teilweiser Umfärbung auf Hanf zum Vorschein kommt. Halbgebleichter Zellstoff zeigt bei gleicher Behandlung deutlichen Dichroismus, der indessen weit schwächer ausfällt als auf Hanf. Weiteres hierüber unter C.

Gruppe C. Wendet man eine neutrale Lösung von Kongorot an, so wird zuerst nur Zellstoff von Holz und Stroh gefärbt. Man hat hieran ein gutes Mittel, um Zellstoff neben Spinnfasern zur Wahrnehmung zu bringen. Noch auffallender ist diese Erscheinung,

wenn man an Stelle von Kongorot das eben so leicht zu behandelnde Brillantpurpurin R[1]) anwendet. Es wirkt in stark verdünnter Lösung und man kann damit bis zum Aufkochen erwärmen, auch zur Verstärkung der färbenden Wirkung Natriumsulfat zusetzen, ohne dafs die Färbung auf andere Faserstoffe übergreift. Zuerst färben sich Gefäfs- und Parenchymzellen mit schönem Rosarot, kurz darnach Faserzellen von Stroh, ein wenig später Faserzellen von Holz, wiederum etwas später Fibrillen und Fasern von alten Lumpen. Es vergehen dann mehrere Minuten bis sich ein schwaches Rot auf Esparto und auf unversehrten Spinnfasern zeigt. Zusatz von Natriumkarbonat kürzt den Vorgang ab und bewirkt schliefslich Übergreifen der Rotfärbung auf Gruppe B.

Für die Schätzung des Dichroismus hat man auf den Unterschied zwischen Achsenfarbe und Basisfarbe zu achten, welcher sich hier nur durch ungleiche Stärke der Farbe geltend macht. An Baumwolle ist der Dichroismus so schwach, dafs man mehrmals hin- und herdrehen mufs, um einen Wechsel in der Stärke der Farbe festzustellen; an Holzzellen (deutlicher Dichroismus) ist die Basisfarbe noch ein entschiedenes Rosa, aber doch auf den ersten Blick erheblich blasser als die Achsenfarbe; Strohzellen (starker Dichroismus) sind in der Querstellung blafsrosa, die Achsenfarbe ist dunkelrot; der stärkste Dichroismus ist gebleichtem Flachs eigen, dünne Fasern desselben werden in der Querstellung völlig farblos.

75. Kombinationsfärbungen und gemischte Farblösungen. Zur Bestätigung der Befunde und zur Aufklärung schwieriger Fragen dienen Kombinationsfärbungen und Versuche mit gemischten Farblösungen. Der Gang der Untersuchung und die Hilfsmittel sind im Ganzen dieselben wie für Gewebefasern (47—50), jedoch mit Erweiterungen, welche durch das eigentümliche Verhalten der Holz- und Strohzellen zu gewissen Benzidinfarbstoffen bedingt sind. Neben der bereits (74) besprochenen Fähigkeit, diese Farbstoffe (Kongorot, Benzopurpurin, Brillantpurpurin, Benzoazurin, Diazoblauschwarz) besonders schnell anzuziehen, findet man bei Kombinationsfärbungen und Versuchen mit gemischten Farblösungen merkwürdige Verdrängungen des einen Farbstoffs durch den andern. Färbt man zuerst mit einer neutralen Lösung von Safranin alle Fasern bis auf Zellstoff und läfst

[1]) Es sind die Farben und Benennungen der Elberfelder Farbenfabrik, vorm. Fr. Bayer, gemeint.

nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser eine Färbung mit einer schwach alkalischen Lösung von Chrysophenin folgen, dessen Wirkung sich über alle Gruppen erstreckt, so erscheint Zellstoff gelb, Baumwolle gelb mit Spuren von Rot, Flachs blafs, Hanf dunkel ziegelrot, Jute mennigrot, Wolle karminrot. Läfst man nun noch eine schwach alkalische Lösung von Benzoazurin einwirken, so erhält man das in Fig. 26, Taf. II dargestellte Bild — Zellstoff blau, Baumwolle gelb, Flachs rötlich, die Fasern der Gruppen A und B entschieden rot. Ähnliche Resultate erhält man durch Kombinationsfärbungen mit Benzobraun und Kongorot, mit Malachitgrün in neutraler, Chrysophenin und Benzopurpurin in schwach alkalischer Lösung (Fig. 24, Taf. II). Es liegt nahe, sich vorzustellen, dafs Benzobraun und Chrysophenin zuerst aus dem Zellstoff ausgezogen werden, der sie am schnellsten aufgenommen hat, hierzu stimmt aber nicht, dafs Mischungen von Benzobraun mit Kongorot und mit Benzoazurin Bilder derselben Art geben (Fig. 27, 28, Taf. II) und dafs es bei dem erstbeschriebenen Versuch auf dasselbe hinauskommt, ob man Benzoazurin als zweites oder als drittes Färbemittel anwendet. Man wird hierdurch zu der Annahme einer besonderen Anziehung zwischen Zellstoff und den genannten roten und blauen Farbstoffen geführt, eben so wie für die Festlegung basischer Farbstoffe auf Seide und für die feste Bindung von Nitrofarbstoffen durch Wolle. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Versuche mit Kongorot gegen andere Benzidinfarbstoffe, wobei sich herausstellt, dafs Benzoazurin durch Kongorot aus Zellstoff verdrängt wird, selbst aber keinem der obengenannten Farbstoffe weicht. Benzobraun wird durch Benzoazurin schnell aus Zellstoff, sehr langsam aus Baumwolle verdrängt. Das schnell anfallende Tuchorange verdrängt Benzoazurin und auch Kongo Rubin aus Baumwolle, wird aber von diesen aus Zellstoff ausgetrieben. Neben dem theoretischen Interesse des Studiums dieser Vorgänge ist die Erforschung derselben von Bedeutung für sichere Unterscheidung der Faserstoffe. Durch Anwendung der gegenseitigen Verdrängung von Farbstoffen läfst sich eine neue Grundlage für Unterverteilung der Gruppen von Faserstoffen gewinnen, und damit für die hier angebahnte Methode der Vorzug, Unsicherheiten durch Anwendung verschiedenartiger Prüfungsmittel aus dem Wege zu räumen.

76. Bestimmung einzelner Faserstoffe mittelst Kombinationsfärbungen. Zu den Kombinationsfärbungen, welche unter

48—50 für die Bestimmung von Gewebefasern gegeben sind gesellen sich mehrere, bei welchen die soeben besprochenen Verdrängungen ins Spiel kommen.

a. Man färbt mit Malachitgrün (Gruppe A und B), läfst nach zweimaligem Auswaschen mit warmem Wasser eine Färbung mit Chrysophenin in schwach alkalischer mäfsig warmer Lösung folgen, wodurch alle Fasern von Gruppe C gelb, die Fasern von Gruppe B gelbgrün gefärbt werden und vollendet das Präparat nach Absaugen mit Filtrierpapier durch eine dritte Färbung mit Kongo Rubin oder Benzopurpurin 10 B in schwach alkalischer Lösung. Man erhält durch dies Verfahren ein Bild wie in Fig. 23, Taf. II. Hanf nimmt alle drei Farbstoffe auf und zeigt infolge davon als Achsenfarbe ein dunkles Braun oder Rotbraun, als Basisfarbe blasses grauliches Grün; Flachs geht bei einer Viertelsdrehung von dunklem Orange zu äufserst blarsem Gelb zurück, Baumwolle wird bleibend rötlich gelb, Zellstoff dunkelrot, mit starkem Dichroismus auf den Faserzellen von Stroh.

b. Hat man nach 48 d mit Safranin und Chrysophenin gearbeitet, so kann Zellstoff durch Umfärben mit einer schwach alkalischen Lösung von Benzoazurin hervorgehoben werden. Man erwärmt gar nicht oder doch nur mit Vorsicht und unterbricht den Versuch, sobald die Farbe der Gefäfs- und Parenchymzellen durch Blaugrün in Blau übergegangen ist. Auf diese Weise sind die starken Gegensätze erhalten, welche in Fig. 26, Taf. II dargestellt sind. Geht man mit der dritten Färbung zu weit, so werden die Farben von Baumwolle und Flachs unrein. Ein Nachteil dieser Kombination ist das Wegfallen des Dichroismus auf Flachs und Hanf.

c. Erste Färbung mit einer Mischung von Orange IV (Diphenylaminorange) und Benzobraun G zu gleichen Teilen in heifser schwach alkalischer Lösung. Unter diesen Umständen wirkt das Benzobraun auf die Gruppen B und C, das Diphenylaminorange hauptsächlich auf Gruppe A, schwächer auf B und C. Nach Absaugen folgt eine zweite Färbung bei gelinder Wärme mit einer schwach alkalischen Lösung von Kongo Rubin oder mit einer neutralen Lösung von Brillantpurpurin. Als Verstärker gebrauche man Natriumsulfat. Dies Verfahren liefert Bilder wie Fig. 27, Taf. II. Gruppe Aa gelb, Ab gelbbraun, Gruppe B dunkel rotbraun, Flachs und Baumwolle blafs bräunlichrot, Zellstoff lebhaft rosenrot.

d. Liegt viel daran, einen möglichst starken Farbenunterschied

zwischen Zellstoff und pflanzlichen Gewebefasern hervorzubringen, so sind möglichst stark anfallende Farbstoffe zu wählen. Als erstes Färbungsmittel kann Kongo Rubin oder Brillantpurpurin R genommen werden, ersteres in schwach alkalischer, letzteres in neutraler Lösung, mit Natriumsulfat als Verstärkungsmittel. Man erreicht so ein starkes Rot auf Zellstoff, bei schwacher Färbung der Gewebefasern. Nach dem Absaugen wendet man eine warme schwach alkalische Lösung von Tuchorange an, welches rasch mit ockergelber Farbe auf den Gewebefasern anfällt. Nach abermaligem Absaugen wird das Rot auf dem Zellstoff mit einer warmen neutralen Lösung von Brillantpurpurin und Natriumsulfat aufgefrischt.

e. Will man in saurer Lösung arbeiten, so kann man mit Croceïnscharlach, Chrysophenin und Benzoazurin ähnliche Wirkung erzielen wie nach dem unter b beschriebenen Verfahren. Für die erste Färbung bedient man sich einer heifsen orangefarbenen Mischung von Croceïnscharlach 7 B N und Chrysophenin in Wasser mit einem Tröpfchen Schwefelsäure. Dabei erfolgt auf Aa scharlachrote, auf Ab mennigrote, auf B rötlichgelbe, auf C gelbe Färbung. Die Probe wird abgesaugt und mit einer heifsen, mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Benzoazurin ausgefärbt. Die Umfärbung erstreckt sich nur auf den Zellstoff, auf welchem das Gelb einem besonders reinen violettlichen Blau Platz macht.

77. Abgekürztes Verfahren mit gemischten Farblösungen. Wie unter 49 für Gewebefasern gelehrt ist, kann auch für Papierfasern ein abgekürztes Verfahren mit gemischten Farblösungen in Anwendung kommen, auch können hierfür dieselben Farblösungen dienen, welche für Gewerbefasern angegeben sind.

a. Unter den im Handel vorkommenden Azofarbstoffen sind einige, die sich bei Versuchen mit Gemengen von Faserstoffen als nicht einheitlich erweisen. Hierher gehören Diazobraun G und Benzograu B. Das letztere giebt in heifser verdünnter Essigsäure auf Wolle blasses Kupferrot, auf Baumwolle blasses Gelbgrau, auf Zellstoff schönes Veilchenblau, jedoch ist dieser schwer lösliche Farbstoff zu schwierig zu behandeln. Diazobrann G kann in heifser, mit Natriumkarbonat alkalisch gemachter Lösung ähnliche Dienste thun, wie Chlorzink-Jodlösung. Es färbt Wolle gelb, Jute und Holzschliff braun, Baumwolle, Flachs und Hanf bräunlich grau, die beiden letzteren mit ziemlich starkem Dichroismus zu blafs gelbbraun, Zellstoff graublau.

Der Gegensatz der Färbungen kann durch einen kleinen Zusatz von Diazoblauschwarz gesteigert werden; nach einem in dieser Weise hergestellten Präparat ist die Abbildung Fig. 30, Taf. III entworfen worden. Die Farben sind stumpfer, als mit anderen gemischten Farblösungen, aber doch deutlich genug unterschieden, um mit diesem einfachen Mittel arbeiten zu können.

b. Will man auf besondere Färbung der Wolle verzichten, welche in Papier nur durch Zufall und in kleiner Menge vorkommt, so lasse man aus der unter 48, a gegebenen Vorschrift das Diphenylaminorange weg. Mit einer Mischung von 1 T. Diazobraun G und 2 T. Kongorubin erhält man in heifsen, alkalisch gemachten Probetropfen auch auf Wolle eine gelbe Färbung, allerdings schwieriger und weniger auffallend als mit Zusatz von Orange IV. Leichter zu handhaben und besonders geeignet zum Nachweis von Zellstoff ist eine Mischung von Benzobraun B mit Brillantpurpurin R. Sie wird in neutraler Lösung angewendet, unter gelindem Erwärmen und mit kleinen Zusätzen von Natriumsulfat. Unter diesen Umständen wird Jute und Holzschliff braun, Zellstoff rosenrot gefärbt. Setzt man ein wenig Natriumkarbonat zu und erwärmt stärker, so werden Jute und Holzschliff rostfarbig, Hanf dunkelbraunrot, Flachs und Baumwolle blafsbräunlichrot, Zellstoff wird lebhaft rosenrot, in das Zinnoberrot übergehend. Farblösungen, welche Kongorot und diesem nahestehende Farbstoffe enthalten, zeichnen sich durch reinliche und schnelle Wirkung aus, sind indessen für Dauerpräparate weniger geeignet, als die folgenden.

c. Blaue Benzidinfarbstoffe wirken träger als die Farbstoffe der Kongogruppe, dafür geben sie in Mischungen mit gelben und braunen Farbstoffen starke Gegensätze und liefern sehr dauerhafte Präparate. Man kann die Mischungen 49b und 49c anwenden, in schwach alkalisch gemachten Probetropfen, mit Natriumsulfat als Verstärker. Die Vorschrift 49c kann durch Weglassung von Orange IV vereinfacht werden. Wegen leichter Handhabung und lebhafter Färbung verdient 49b den Vorzug, obgleich der Dichroismus auf Flachs und Hanf etwas schwächer ist als bei Anwendung von 49c.

Der Zusatz von Orange IV ist nicht wohl zu entbehren; mit Lösungen, die nur Benzobraun und Benzoazurin enthalten ist es nicht möglich, den starken Farbengegensatz zwischen dem Gelbbraun auf Jute und Holzschliff und den blauen Farbentönen auf Flachs, Baum-

wolle und Zellstoff zu erhalten, welcher Präparate auszeichnet, die nach der Vorschrift 49b angefertigt sind (Fig. 28, Taf. II, 35, Taf. III). Man setze anfangs sehr wenig Natriumkarbonat zu und gehe auch mit Erwärmen behutsam zu Werke. Dabei erfolgt gelbe Färbung auf Jute und Holzschliff, allmählich auch blaue Färbung auf Zellstoff. Beide können durch gelindes Erwärmen und Zusatz von Natriumsulfat verstärkt werden. Soll die Färbung sich auf Flachs und Baumwolle erstrecken, so ist mehr Wärme und Natriumkarbonat anzuwenden. Die Färbung, welche man erhält, ist je nach dem Verhältnis der Farbstoffe und der beschleunigenden Mittel bräunlich oder violettlich. Die Bilder haben im letzteren Fall Ähnlichkeit mit denen, welche bei Anwendung von verdünnter Chlorzink-Jodlösung entstehen. Das Reagens verdient, seiner guten Eigenschaften halber, häufige Anwendung.

d. Gemischte saure Farbstoffe sind mit roten Benzidinfarbstoffen nicht herzustellen. Kongorot und seine nächsten Verwandten geben in sauren Flüssigkeiten Niederschläge von stumpfer blauer Farbe; Deltapurpurin und verwandte Farbstoffe sind geneigt, pulverige Absätze zu bilden. Besser ist man mit blauen Farbstoffen daran. Diazoblauschwarz, Benzoschwarz S, Benzoazurin geben in saurer Lösung mit Croceïnscharlach und Orange II Mischungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Jute und Holzschliff wirken und nach gelindem Erwärmen in ähnlicher Weise wie Chlorzink-Jodlösung Unterscheidung von Flachs und Baumwolle, Holz- und Strohzellen ermöglichen. Ein grofser Übelstand dieser Lösungen ist ihre Neigung, bei erhöhter Temperatur pulverige Niederschläge zu bilden, welche kaum wieder in Lösung zu bringen sind. Im Laufe einiger Wochen entstehen diese Absätze auch bei gewöhnlicher Temperatur und die Lösungen werden unbrauchbar.

78. **Besondere Methoden zur Auffindung einzelner Faserstoffe.** Für Methoden zur Aufsuchung kleiner Mengen von Spinnfasern kann auf § 50 verwiesen werden. Hier sollen nur einige Ergänzungen eine Stelle finden, welche sich auf Faserstoffe beziehen, die dem Papier eigentümlich sind.

a. Für **Holzschliff** hat man an der Färbung mit **Malachitgrün** (74) ein Verfahren, welches geeignet ist, sehr kleine Mengen desselben zur Wahrnehmung zu bringen. Das Gefüge des Holzes wird durch die Färbung kräftig hervorgehoben. Auch das ge-

mischte Reagens 49b (Orange IV, Benzobraun und Benzoazurin) ist recht brauchbar, wenn es gilt, kleine Mengen von Holzschliff zu suchen. Man setze der Probe wenig Natriumkarbonat zu und so viel von dem Reagens, daſs eine lichtbräunliche Flüssigkeit entsteht, hiernach erwärme man rasch bis zum Dampfen. Holzschliff und Jute werden sich alsdann mit gelbbrauner Farbe stark von den übrigen, graulich und blau gefärbten Fasern abheben. Zu weiterer Bestätigung stehen die Holzstoffreagentien (38) zur Verfügung. Um auf chemischem Wege Holzschliff von Jute zu unterscheiden, kann die Prüfung mit Chlor und Ammoniak (36) dienen, wobei Jute blutrot, Holzschliff gelb gefärbt wird. Man achte darauf, sogleich nach dem Übersättigen mit Ammoniak zu beobachten, da der Farbenunterschied in weniger als einer Minute verschwinden kann und nicht wieder herzustellen ist.

b. Für Gemenge von Jute, Hanf und Manilahanf wende man nach der Färbung mit Malachitgrün schwache Färbung mit Benzopurpurin 10 B und Umfärbung mit Naphtylamin oder m-Phenylendiamin an. Als Wächter lege man ein langes Stückchen Hanf- oder Flachsfaser in die Probe und färbe mit einer schwach alkalischen Lösung von Benzopurpurin gerade so weit, daſs auf dieser Faser Dichroismus bemerklich wird. Alsdann sind Jute und Manilafaser[1]) unverändert grün geblieben, Hanf zeigt Mischfarben und Dichroismus, Flachs und Baumwolle sind blaſs purpurrot gefärbt. Läſst man jetzt das Holzstoffreagens einwirken, so wird die Farbe von Jute stark, die von Manilafaser kaum merklich beeinfluſst. Um die Wirkung auf Jute gut wahrnehmen zu können, darf man das Grün der ersten Färbung nicht zu dunkel werden lassen; nötigenfalls kann man durch verdünntes Ammoniak einen Teil davon abziehen.

c. Für die Erkennung von Flachs neben Hanf ist die Kombinationsfärbung mit Malachitgrün und Benzopurpurin (48 c) brauchbar. Weit schwieriger ist es, Hanf neben viel Flachs aufzufinden, zumal, wenn es sich um Fasern von alten Lumpen handelt. Mit Holzstoffreaktionen und mit Kombinationsfärbungen ist unter diesen Umständen nichts zu machen, und es bleibt kaum etwas anderes übrig, als zu Querschnitten (65) zu greifen. Gelingt es nicht, dieselben von scharf

[1]) Einzelne losgetrennte Fasern nehmen Rot auf, an diesen ist der charakteristische weite Hohlraum der Manilafaser, welcher grün bleibt, vortrefflich wahrzunehmen.

gefaltetem Papier zu erhalten, so bestreiche man dasselbe mit einer dicken Lösung von Dextrin oder Leim, falte um einen nicht bestrichenen Streifen und lasse unter starkem Druck trocknen. Man schneidet dann durch die dreifache Dicke. Die Beobachtung, wofür 150fache bis 200fache Vergr. anzuwenden ist, wird durch schwache Färbung mit Safranin oder Methylenblau erleichtert. Man fasse dabei die Form des Hohlraums ins Auge, auf Querschnitten von Flachs punktförmig, auf Querschnitten von Hanf gestreckt, spaltförmig, nicht selten gegabelt.

d. Bisweilen wird die Aufgabe gestellt, Beimengungen von Baumwolle in Flachs- und Hanfpapier aufzusuchen. Hierfür wird am besten die Polarisation (28), und nächst dieser der Dichroismus (30) herangezogen. Man sucht bei 60—80facher Vergröſserung zwischen gekreuzten Nikols Fasern von etwa 12 μ Dicke, die hellgrau polarisieren, bringt diese in die Mitte des Gesichtsfeldes und setzt die Untersuchung mit stärkeren Vergröſserungen fort. Mit geringerer Mühe erreicht man das Ziel, wenn man das Aufsuchen der verdächtigen Fasern durch Färbung mit Methylenblau (40, 53; Fig. 20, Taf. I) vorbereitet. Gewöhnlich ist dreimaliger Wechsel des Waschwassers in Zwischenräumen von 2—3 Minuten ausreichend. Die Zwischenzeiten benutzt man, Klümpchen zu zerzupfen, in welchen lose gebundener Farbstoff lange zurückgehalten wird. Man sucht nun mit 60—80facher Vergröſserung in gewöhnlichem Licht farblose und sehr schwach gefärbte Fasern und unterzieht die best erhaltenen derselben der Untersuchung in polarisiertem Licht. Die Polarisationsfarbe der Baumwolle geht selten über Weiſs erster Ordnung hinaus, meistens bewegt sich ihre Polarisationsfarbe zwischen Grau und Weiſslichgrau. Sie steigt an den Stellen, wo die bandförmigen Fasern durch eine Schraubenwindung auf die hohe Kante gestellt sind. — Um den Dichroismus von Hanf und Flachs zu benutzen, färbe man mit Safranin in heiſser neutraler Lösung, wasche einmal mit heiſsem, ein zweites Mal mit kaltem Wasser und untersuche mit dem Objekttischnikol bei 60 bis 80facher Vergröſserung. Flachs und Hanf zeigen starken Dichroismus von violettlichem Rot zu Orangegelb, während die schwächer gefärbte Baumwolle ihre rötliche Farbe kaum ändert. Man kann durch Flachsfasern von alten Lumpen getäuscht werden, welche in Lösungen von Safranin starke Färbung mit schwachem Dichroismus annehmen. Die Prüfung auf Polarisationsfarbe giebt hier den Ausschlag. Baumwolle

ändert ihr Rot kaum, während Flachs durch das Hinzukommen von Farben erster und zweiter Ordnung buntfarbig wird. Liegt die Möglichkeit vor, daſs auch Zellstoff zugegen sein kann, so ist die Anwendung von Methylenblau geboten, um nach gründlichem Auswaschen, wobei Baumwolle und Zellstoff entfärbt werden, letzteren durch eine leichte Färbung mit Brillantpurpurin R in neutraler Lösung (74 c) gesondert hervorheben zu können.

e. Reiner Zellstoff neben Hadern. Die Frage, ob bessere Sorten von weiſsem Papier Zellstoff enthalten, kommt oft vor. Meistens ist der Zellstoff recht gut erhalten, und in diesem Fall ist der Nachweis in kurzer Zeit zu liefern. Ob man mit Chlorzink-Jodlösung färben will oder mit Benzidinfarbstoffen, ist ziemlich gleichgültig. Mit den letzteren hat man die Art und die Stärke der Färbung in der Hand und kann die Präparate für Revision bewahren. Bei der Anwendung von Chlorzink-Jodlösung beachte man, daſs sie so weit verdünnt sein muſs, daſs Baumwolle durchaus nicht violettlich, sondern bräunlich rot gefärbt wird, weil sonst in den stark blauviolett gefärbten Flocken von Zerfaserungsprodukten der Hadern Zellstoff versteckt bleiben könnte. Aus demselben Grunde kann Kongorot den Vorzug vor Benzoazurin verdienen und kann ein starker Zusatz von Benzobraun nötig werden, um Anhäufung von Rot in den faserigen Flocken zu verhindern. In der Regel wird man nach 74 c zum Ziel kommen, wenn man die Einwirkung der neutralen Lösung von Brillantpurpurin nicht länger dauern läſst, als zum Sichtbarmachen des Zellstoffs nötig ist. In schwierigen Fällen färbe man mit dem genannten Mittel oder mit Kongorubin alles rot, verdünne auf das Doppelte des anfänglichen Volumens, setze Benzobraun bis zu entschieden bräunlicher Färbung und etwas Natriumsulfat zu und erwärme. Hierbei wird das Rot von Flachs und Baumwolle verdrängt und auf dem Zellstoff angehäuft. — Getüpfelte Gefäſszellen (sehr schwach polarisierend) deuten auf Zellstoff von Laubholz, Faserzellen mit doppelt umrissenen (behöften) Tüpfeln lassen auf Nadelholz schlieſsen, jedoch ist zu bemerken, daſs der doppelte Umriss der Tüpfel in vollständig gebleichtem Zellstoff oft verwischt ist, und daſs manchmal unter zwanzig Fasern noch nicht eine die Tüpfel sehen läſst. Sackförmige, nicht getüpfelte und schwach polarisierende Parenchymzellen zeigen Strohzellstoff an, man hüte sich indessen vor Verwechslung mit Markstrahlzellen von Holz, die ihnen in Form und Polarisationsver-

halten ähnlich, nur länger und mehr schlauchförmig sind. Charakteristisch sind die gezackten Zellen von Stroh (17, Fig. 8 z). Espartozellstoff pflegt verholzte Faserzellen zu enthalten; man kann, um dieselben zu Gesicht zu bringen, Färbung mit Malachitgrün (74) anwenden. Neben diesen verholzten Faserzellen, die nicht immer gleich zahlreich auftreten, sind als charakteristisch die kleinen radiesförmigen Härchen hervorzuheben (18, Fig. 9 h). Sie färben sich stark und wasserecht in einer Lösung von Malachitgrün. Ebenso verhalten sich die kleinen gezähnelten Epidermiszellen, welche Esparto mit Stroh gemein hat. Zur Unterscheidung dieser Gebilde mufs das Mikrometer zu Hilfe genommen werden.

f. Halbgebleichter Zellstoff wird meistens bei der Färbung mit Malachitgrün und Kongorot (74) durch Mischfarben und durch fleckiges Ansehen gröfserer Zellen angezeigt werden. Chlorzink-Jodlösung färbt halbgebleichten Zellstoff in ähnlicher Weise wie Baumwolle, doch kommt auf langen und breiten Fasern auch mit diesem Reagens oft das charakteristische gescheckte Ansehen zum Vorschein. Ähnliche Bilder, mit stärkerem Gegensatz der Farben, giebt eine Mischung von Orange IV, Benzobraun B und Benzoazurin (77 c).

79. Zerfaserungsprodukte.

a. Einige Papiere machen ernstliche Schwierigkeiten durch eine grofse Menge feiner Fasern und wolliger Flocken, welche sich nicht durch Schütteln und mittelst der Präpariernadeln nur mit Aufwand von viel Zeit und Mühe zerteilen lassen. Die Flocken werden öfters als „Extraktivstoffe“ bezeichnet, auch mit Füllstoffen in Zusammenhang gebracht, und mehrfach bin ich der Meinung begegnet, dafs diese Flocken aus den Papierproben entfernt werden müfsten. Extraktivstoffe können in Papiermasse nach dem Auskochen der Hadern und nach dem anhaltenden Auswaschen im Holländer nicht zugegen sein, und mit Füllstoffen stehen die Flocken auch nur in nebensächlichem und zufälligem Zusammenhang, insofern Teilchen von Füll-



Fig. 37. Hanffasern aus Banknotenpapier. Vergr. 130 : 1.

stoffen darin versteckt bleiben können. Übrigens sind sie gerade in solchen Papieren in reichlicher Menge zu finden (Dokumentenpapier, photographisches Papier, Papier von deutschen und französischen Kassenscheinen), welche sich bei niedrigem Gehalt an Füllstoffen durch Dichtheit und Festigkeit auszeichnen. In Wirklichkeit bestehen die Flocken hauptsächlich aus Quetschungs- und Zerreißsungsprodukten der Fasern, und zwar sind es Flachs und Hanf, welche den größten Anteil zu den Härchen und Fäserchen der Flocken liefern. Drückt man Fasern von Flachs und Hanf mit einem Messerrücken, so werden dieselben durch Längsrisse in feine Streifen zerlegt, welche auseinander weichen, wie die Haare eines gestauchten Pinsels. Baumwolle erweist sich, wie schon Herzberg hervorgehoben hat, bei diesem Versuch viel widerstandsfähiger, auch findet man sie, wie den spät zugesetzten Zellstoff, in Papierzeug durchgehends besser erhalten als Flachs und Hanf, und sieht mit Recht in den pinselförmig zerfaserten Enden und in den Wirteln von dünnen, sperrigen Haaren, welche den Fasern anhaften, Kennzeichen von beschädigtem Flachs und Hanf. Ob die Fasern lang oder kurz gemahlen sind, ist für die Zerfaserung von untergeordneter Bedeutung. Die Abbildung Fig. 37 ist nach einem Präparat von langfasrigem Banknotenpapier, die nebenstehende, Fig. 38, nach einem Präparat von photographischem Papier (Rives) gezeichnet. Man sieht sogleich, daſs in dem letzteren, sehr kurzfasrigen Papier die Zerfaserung nicht so weit fortgeschritten ist, als in dem langfasrigen Banknotenpapier. Es müssen also andere Umstände bei der mechanischen Bearbeitung (schmierige Mahlung) oder, was ebenso wahrscheinlich ist, physische und chemische Veränderungen mitwirken, welche die Zerreiſsbarkeit der Fasern steigern.



Fig. 38. Fasern aus photographischem Papier. Vergr. 130 : 1.

b. Läſst man auf gequetschte Flachsfasern Färbemittel (Chlorzink-Jodlösung, Benzoazurin) einwirken, so erscheinen die gequetschten, rissigen Stellen stärker gefärbt als die unversehrten Teile der Fasern. Macht man Färbeversuche mit Fasern, die von

Leinen genommen sind, welches durch langen Gebrauch löcherig geworden ist, so treten weit stärkere Unterschiede in der Stärke der Färbung verschiedener Fasern und verschiedener Stellen desselben Faserstückes auf. Auch hier sind es rissige, zerfaserte Stellen, welche am stärksten gefärbt sind, doch kommen auch recht viele scheinbar unversehrte Stückchen vor, welche sich fast ebenso schnell und stark gefärbt haben wie Holzzellen. Um recht anschauliche Präparate zu erhalten, nehme man die Faserstückchen durch oberflächliche Schnitte mit einer scharfen Schere aus der nächsten Umgebung schadhafter Stellen und färbe mit einer warmen Lösung von Benzopurpurin 10 B und sehr wenig Natriumkarbonat. Als Wächter und Vergleichsobjekte kann man einige Faserzellen von Holz zufügen. Bemerkenswert ist, daſs bei dieser Veränderung der Flachsfaser, die teils mechanischer, teils chemischer Art zu sein scheint (oberflächliche Umwandlung zu sehr färbungsfähiger Oxycellulose), die Fähigkeit, dichroitisch gemacht werden zu können, lange erhalten bleibt, und noch länger die starke Doppelbrechung, welche sich an den dünnsten Fibrillen von verschlissenem Leinen geltend macht.

c. Chlorzink-Jodlösung von gewöhnlicher Konzentration[1]) färbt die Flocken schmierig gemahlener Papiermasse recht dunkel blauviolett, so daſs die Erkennung eingeschlossener Stückchen von Lumpenfasern und Zellstoff eher erschwert als erleichtert wird. Demselben Übelstande begegnet man bei Anwendung blauer Benzidinfarbstoffe und sieht sich genötigt, bei Anwendung derselben auf die Zerteilung der Klümpchen und Flocken die äuſserste Sorgfalt zu verwenden. Dagegen ist es gelungen, Chlorzink-Jodlösung durch möglichst weit getriebene Verdünnung (71, Ende) diesem schwierigen Fall anzupassen. Wenn die Verdünnung so weit getrieben ist, daſs Flachs durch das Reagens eine bräunliche, Baumwolle eine rotbraune Farbe erhält, so werden die Flocken bräunlich violett gefärbt und man ist nun in stand gesetzt, darin die mehr braunen und rötlich braunen Stückchen von Lumpenfasern und die entschieden blauvioletten und blauen Bruchstücke von Zellstoff zu unterscheiden.

d. Um mit Teerfarbstoffen dasselbe Ziel zu erreichen, wende man die Kombinationsfärbung 76 d an. Für besonders schwierige Proben

[1]) 90 T. Zinkchloridlösung von 2.0 spez. Gew., 10 T. Wasser, 6 T. Kaliumjodid, mit Übermaſs von Jod.

ist dem Benzobraun oder Tuchorange so viel von dem roten Farbstoff zuzusetzen, daſs eine rötlich braune, bei Anwendung von Tuchorange eine orangerote Flüssigkeit entsteht. Man färbe bei Siedhitze und verstärke mit Natriumsulfat, bis die Flocken einen bräunlichen oder rostfarbigen Ton angenommen haben, und etwa vorhandener Zellstoff sich mit violettlich roter Farbe abhebt.

e. Verfügt man über ein Polarisationsmikroskop, so wird die Arbeit sehr erleichtert, man braucht alsdann mit der Färbung nicht so weit zu gehen und kann von der Anwendung des braunen oder orangefarbigen Farbstoffes absehen. Man saugt ab und wäscht einmal aus, wenn die Flocken eine entschieden rötliche Färbung angenommen haben. Alsdann sind Hanf und Zellstoff dunkelrot, Flachs und Baumwolle blaſsrot gefärbt. Bei der Untersuchung in polarisiertem Licht arbeitet man zunächst mit einem Nikol, um den Dichroismus aufzusuchen, welcher auf Hanf, Flachs und Strohzellen entstanden ist. Hanf und Flachs wechseln die Farbe von purpurrot bis fast farblos, Strohzellstoff von purpurrot bis licht rosenrot, Holzfasern und Baumwolle zeigen schwachen, Gefäſs-Parenchym- und Epidermiszellen sehr schwachen Dichroismus (30). An ungebleichtem Hanf kann der Dichroismus durch starke Färbung anhaftender Rindenzellen verdeckt werden; an Zerfaserungsprodukten von Flachs und Hanf ist er unter 150—200facher Vergröſserung fast immer aufzufinden. Espartofaser zeigt ebensowenig Dichroismus wie Baumwolle und ist hierdurch leicht von Strohfaser zu unterscheiden. Manilahanf verhält sich wie Esparto. Jute wird ziemlich stark dichroitisch, sie kommt zwischen Holz- und Strohfaser zu stehen. — Den Beschluſs macht die Prüfung zwischen gekreuzten Nikols, wobei die schwach gefärbte Baumwolle durch helle Farben der ersten Ordnung in auffallender Weise hervortritt. Im übrigen ist auf die Übersicht am Ende von § 28 zu verweisen. Die Zerfaserungsprodukte von Hanf und Flachs sind auch bei groſser Feinheit noch recht stark polarisierend, während Baumwolle und Zellstoff in zerkleinertem Zustande zwischen gekreuzten Nikols unsichtbar werden. Man muſs für diese Beobachtungen 200—300fache Vergröſserung anwenden, dann rücken die starken Schlagschatten der Umrisse auseinander, und man bekommt nun erst eine richtige Vorstellung von der Polarisationswirkung der dünnen Fäserchen, die bei schwacher Vergröſserung fast schwarz erschienen.

80. Dauerpräparate.

a. Sollen gefärbte Präparate von Gewebefasern oder Papierfasern bewahrt, oder zur Begutachtung anderen Sachverständigen zugesandt werden, so genügt es, so viel Natriumchlorid oder Natriumsulfat zuzusetzen, daſs bei dem Trocknen eine weiſse Kruste entsteht. Zum Schutz gegen Staub und mechanische Beschädigung legt man nach dem Trocknen einen Objektträger auf und befestigt denselben durch umgeklebte Papierstreifen. Für abermalige mikroskopische Besichtigung wird die deckende Glasplatte abgenommen und ein Tropfen Wasser auf die Salzkruste gebracht. Es entsteht eine konzentrierte Salzlösung, welche nur Spuren von Teerfarbstoffen aufzunehmen vermag. Für Fuchsin, Malachitgrün, Croceïnscharlach, Safranin und Methylenblau ist Natriumchlorid anzuraten, für Benzidinfarbstoffe reicht man mit dem leichter löslichen Natriumsulfat aus.

b. Verlangt man Dauerpräparate, welche jederzeit zur Besichtigung bereit sein sollen, so müssen die Fasern, in einer farblosen Masse verteilt, unter einem Deckglase eingeschlossen werden. Glyceringelatine ist nur für einzelne gefärbte Präparate zu brauchen, da das Glycerin viele Farbstoffe löst. Vielleicht wird diesem Übelstand durch Zusatz von Natriumchlorid abzuhelfen sein. Einschmelzen in Kanadabalsam kann vortreffliche Dauerpräparate liefern. Die Fasern dürfen nicht feucht sein, da sonst bei dem Erwärmen Blasen entstehen und auch Höfe um abgeblaſste Fasern, aus welchen Farbe ausgezogen wurde. Man verteilt die gefärbten Fasern in einem Tropfen Wasser, nach Maſsgabe des aufzulegenden Deckglases und nimmt das Wasser, welches gewöhnlich ein wenig Farbe auszieht, mit spitzig zugeschnittenen Streifen Filtrierpapier möglichst vollständig weg. Entstehen hierbei Lücken zwischen den Fasern, so werden diese mit den Präpariernadeln ausgeglichen, bevor man die letzten Anteile von Feuchtigkeit wegnimmt. Man hat nun vollständiges Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur abzuwarten. Inzwischen putzt man die Deckgläser durch Abreiben mit Filtrierpapier und Abstäuben mit einem reinen weichen Pinsel. Um ein Präparat fertig zu machen, bringt man ein Klümpchen Kanadabalsam an die Spitze eines Eisendrahts von 1,5—2 mm Dicke, erwärmt denselben, läſst den Balsam abtropfen, so daſs der Tropfen in die Mitte des Präparats fällt, setzt ein Tröpfchen Benzen darauf und erwärmt den Objektträger bis der Balsam schmilzt und den Raum des verdampfenden Benzens zwischen

den Fasern einnimmt. Das Deckglas befeuchtet man vor dem Auflegen mit Terpentinöl und streift dies bis auf ein dünnes Häutchen mit Papier ab. Nach gelindem Erwärmen treibt man den Überschuſs von Balsam und kleine Luftblasen durch Drücken und Streichen mit einer Pincette aus. Der überschüssige Balsam wird mit einem erwärmten Messer weggenommen, und am folgenden Tage kann das Präparat durch vorsichtiges Putzen mit Benzen und Aufkleben einer Aufschrift vollendet werden. Man kann auch das Deckglas über einer warmen Metallplatte mit Balsam bestreichen und auf die trockenen Fasern ein Tröpfchen einer Auflösung von Balsam in Terpentinöl bringen. Das Andrücken des Deckglases geht dann ohne Erwärmen von statten. Auf diese Weise kommt man sicher und mit wenigen Handgriffen zum Ziel, doch muſs man die Präparate zwei bis drei Wochen erhärten lassen, bevor man an das Putzen geht. Auch vertragen Kongorot und Benzopurpurin längere Berührung mit Terpentinöl und mit weichem Balsam nicht, sie scheinen hierbei einer Reduktion zu unterliegen, die ihre Farbe in ein schwaches Blaugrau verwandelt. Malachitgrün, Safranin, Methylenblau, die Säurefarbstoffe sowie gelbe und blaue Salzfarbstoffe erleiden, soweit die Erfahrung reicht, keine derartige Veränderung.[1]) Sollen Dauerpräparate aufeinander liegend bewahrt oder verpackt werden, so ist es ratsam, Kartonstreifen dazwischen zu schieben, so daſs die Deckgläser keinem Druck ausgesetzt sind.

[1]) Nachträglich kann auf Grund von Versuchen mit Dauerpräparaten, die sich über 8 Monate erstrecken, mitgeteilt werden, daſs basische Farbstoffe, Säurefarbstoffe, Benzoazurin, Benzobraun und Chrysophenin sich in Balsam, auch bei Anwesenheit von Terpentinöl, gut gehalten haben, während die Farbstoffe der Kongogruppe meistens verblichen sind. Sie haben sich in einer Mischung von erweichter Gelatine mit gleichen Volumen konzentrierter Lösungen von $CaCl_2$ und $ZnCl_2$ sehr gut gehalten, jedoch ist diese Mischung für basische Farbstoffe weniger geeignet. Um so erfreulicher ist die Mitteilung des Herrn P. Ferman, daſs es ihm gelungen ist, Lösungen von Harzen zu finden, in welchen alle in Frage kommenden Farbstoffe unverändert bleiben. Hiermit angefertigte Präparate von Kombinationsfärbungen, wie in Fig. 23 und Fig. 24, Taf. II, sind mehr als 4 Monate unverändert geblieben.

Erklärung der Tafeln.

Taf. I.

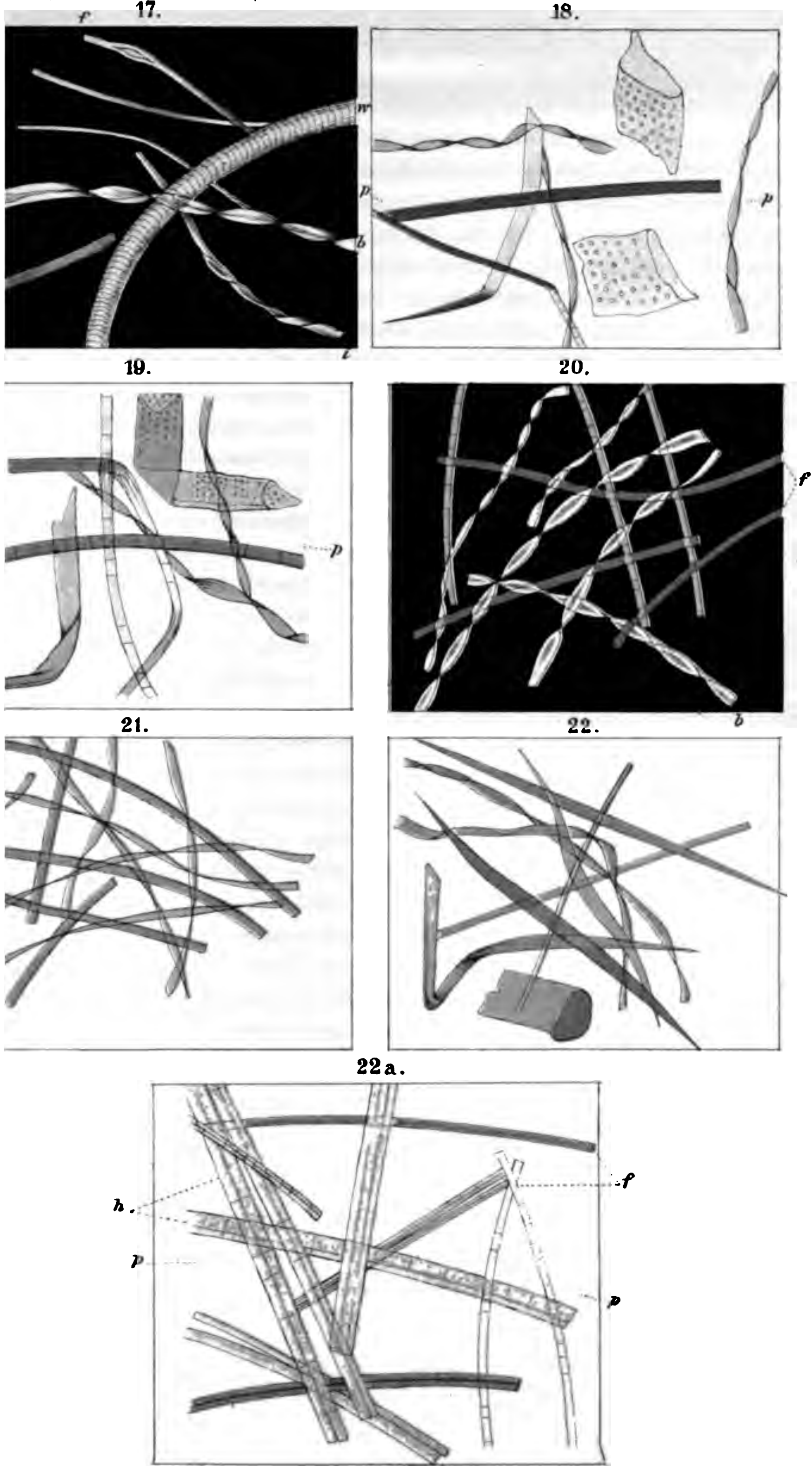
17. Fasern zwischen gekreuzten Nikols; w Wolle, s echte Seide, i indische Seide, b Baumwolle, f Flachs . . . . 60 : 1.
18. Dichroismus von Flachs, Holzzellen und Baumwolle mit Kongorot. pp = Hauptschnitt des Nikols . . . . 60 : 1.
19. Dichroismus mit Benzoazurin. Fasern und Richtung der Achsenfarbe wie in 18 . . . . 60 : 1.
20. Flachs und Baumwolle mit Methylenblau. Auffallendes Licht . . 60 : 1.
21. Flachs und Baumwolle. Kombinationsfärbung mit Safranin und Chrysophenin . . . . 60 : 1.
22. Flachs, Baumwolle, Holzzellen, mit Chlorzinkjod . . . . 60 : 1.
22a. Kombinationsfärbung m. Malachitgrün u. Benzopurpurin. h Hanf, f Flachs; pp Richtung der Achsenfarbe . . . . 60 : 1.

Taf. II.

23. Kombinationsfärbung mit Malachitgrün u. Benzopurpurin; w Wolle, s Seide, j Jute, h Hanf, f Flachs, b Baumwolle, hz Holzzellen. pp Richtung der Achsenfarbe . . . . 60 : 1.
24. Kombinationsfärbung mit Malachitgrün, Chrysophenin und Benzopurpurin. Signatur wie in 23 . . . . 60 : 1.
25. Kombinationsfärbung mit Naphtolgelb S und Croceïnscharlach; w Wolle, s Seide, aus schwarzer Halbseide . . . . 60 : 1.
26. Kombinationsfärbung mit Safranin, Chrysophenin u. Benzoazurin; w Wolle, b Baumwolle, f Flachs, h Hanf, j Jute, hs Holzschliff, st Strohzellen . . . . 60 : 1.
27. Färbung mit Mischung von Orange IV, Benzobraun u. Kongo-Rubin; hz Holzzellen, übrigens wie in 26 . . . . 60 : 1.
28. Färbung mit Mischung von Orange IV, Benzobraun u. Benzoazurin. Signatur wie in 27 . . . . 60 : 1.
29. Färbung mit saurer Mischung von Orange II, Croceïnscharlach u. Benzoazurin. Signatur wie in 27 . . . . 60 : 1.

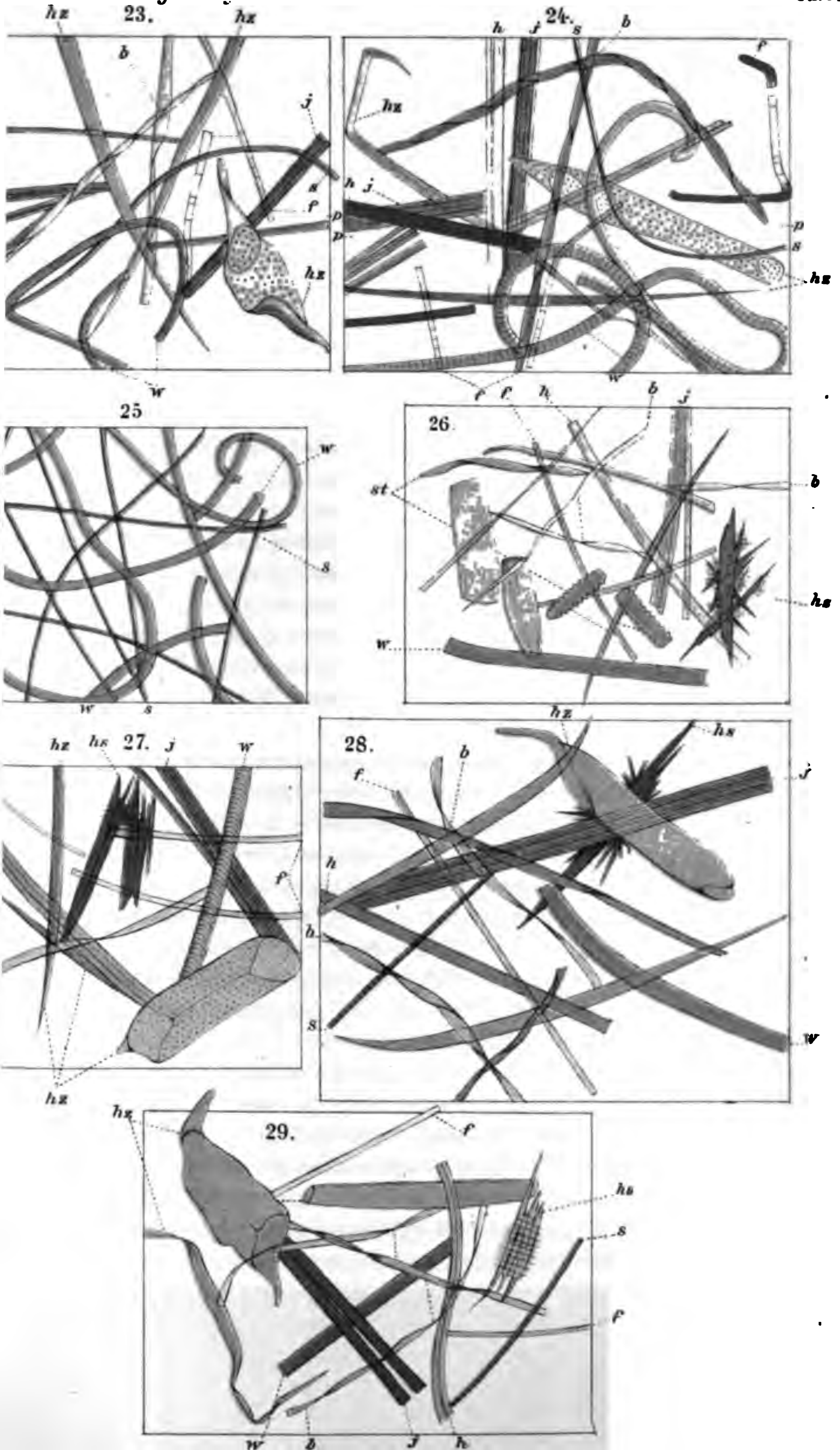
Taf. III.

30. Färbung mit Mischung von Diazobraun G und Diazoblauschwarz. Signatur wie in 27. pp Richtung der Achsenfarbe . . . . 60 : 1.
31. Filtrierpapier, Querschnitt, mit Methylenblau gefärbt . . . . . 150 : 1.
32. Zeichenpapier, halbe Dicke des Querschnitts. Oberfläche bei oo. Mit Methylenblau gefärbt . . . . 200 : 1.
33. Holzschliff in Briefpapier, mit m-Phenylendiamin gefärbt. Flächenansicht in auffallendem Licht . . . . 20 : 1.
34. Fasern v. Schreibpapier, mit Benzobraun und Benzoazurin gefärbt. Signatur wie in 27 . . . . 130 : 1.
35. Fasern aus Druckpapier. Färbung und Signatur wie in 34 . . 130 : 1.
36. Fasern aus Zeitungspapier. Färbung u. Signatur wie in 34 . . 130 : 1.



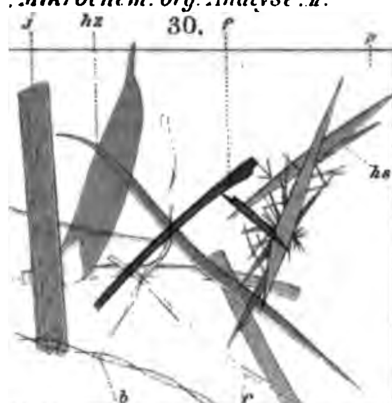
Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

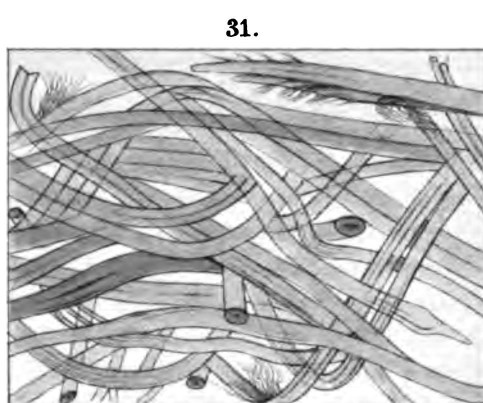
Lith. Anst. Julius Klinkhardt L.



Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Lith. Anst. Julius Klinkhardt



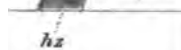


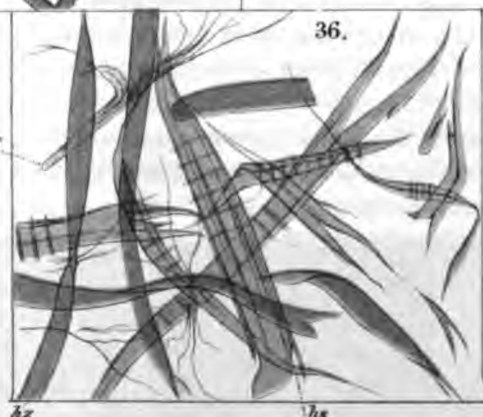












Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Lith. Anst. Julius Klinkhardt

Mikrochemische Analyse

organischer Verbindungen.

Heft III.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

der wichtigsten organischen Verbindungen

von

H. Behrens,
Professor an der Polytechnischen Schule zu Delft.

Drittes Heft.
(Aromatische Amine.)

Mit 77 Figuren im Text.

Hamburg und **Leipzig.**
Verlag von Leopold Voss.
1896.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.

Inhaltsangabe.

Erster Abschnitt.

Künstliche Basen.

I. Anilingruppe.

II. Die Naphtylamine, Benzidin.

III. Carbazol, Akridin.

IV. Phenylhydrazin, Antipyrin, Pyrrol.

V. Pyridin- und Chinolinbasen.

1. Pyridin, Chinolin und Homologe.

Mikrochemische Analyse
organischer Verbindungen.

Heft III.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

der wichtigsten organischen Verbindungen

von

H. Behrens,
Professor an der Polytechnischen Schule zu Delft.

Drittes Heft.
(Aromatische Amine.)

Mit 77 Figuren im Text.

Hamburg und **Leipzig.**
Verlag von Leopold Voss.
1896.

Lösung, die bald gelb wurde und zuerst linsenförmige Kryställchen der Anilinverbindung, viel später grünlichbraune Rauten (50—80 μ), mit einem spitzen Winkel von 72° lieferte. Achsenfarbe blafsgelb, Basisfarbe grünlichbraun.

e. Bromierung, in derselben Weise auszuführen, wie an Phenol giebt nadelförmige, in Wasser fast unlösliche Krystalle (40—60 μ), die von weniger geübten Beobachtern mit Nadeln von Tribromphenol verwechselt werden können. In zweifelhaften Fällen reduziere man mit Natriumamalgam (g) oder diazotiere mit Kaliumnitrit und prüfe in alkalischer Lösung mit Phenol oder Naphtol (f). Im allgemeinen verdient Destillation, oder Ausschütteln mit Chloroform oder Benzen für Ansammlung der Anilinbasen den Vorzug vor Bromierung.

f. p-Diazobenzensulfonsäure bringt in Lösungen des Anilins und seiner Homologen lebhafte Färbung hervor; zitrongelb mit Anilin, dunkelgoldgelb mit Toluidin, okergelb mit Xylidin. Ganz ähnliche Färbung erhält man in Lösungen von Phenol und Kresol. Um sicher zu gehen, diazotiere man die Basen mit Kaliumnitrit und einem kleinen Übermafs von Salzsäure und prüfe mit Phenol oder α-Naphtol in schwach alkalischer Lösung. Diazobenzenchlorid giebt mit Phenol eine goldgelbe, mit α-Naphtol eine karmoisinrote Verbindung. Diazoxylenchlorid färbt sich mit Phenol ockergelb, mit α-Naphtol braunviolett. Die Farbenunterschiede sind nicht auffallend genug, um Vorschriften für die Unterscheidung der einzelnen Basen darauf zu gründen.

g. Farbenerscheinungen anderer Art treten bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf. Unter den vielen Oxydationsmitteln sind Mischungen von Kaliumchlorat mit konzentrierter Salzsäure und von Kaliumbichromat mit fünfzigprozentiger Schwefelsäure die brauchbarsten. Mit der erstgenannten Mischung erhält man bei vorsichtigem Abdampfen selbst von sehr verdünnten Lösungen von Anilin einen blaugrünen Rand, welcher mit Natriumacetat blau, mit Chromat schwärzlich blau wird; o-Toluidin giebt bei gleicher Behandlung rotviolette Färbung mit blaugrünem Saum; p-Toluidin giebt rotbraune Färbung; m-Xylidin schwärzliche Trübung mit dunkelgrünem Saum. — Mit Schwefelsäure und Bichromat erhält man von Anilin eine blaugrüne Haut, welche durch Ammoniak blau gefärbt wird, von o-Toluidin eine gelbrote Trübung, welche am Rande in unreines Violett übergeht. Ammoniak bewirkt einen schwärzlichen

flockigen Niederschlag. p-Toluidin giebt eine trübe braunrote, in durchfallendem Licht schwärzliche Flüssigkeit, mit breitem rotviolettem Randsaum, in welchem rote Nadeln entstehen. Ammoniak bringt darin einen rostroten Niederschlag hervor. In Lösungen von m-Xylidin bringt das Oxydationsmittel gelbbraune Trübung mit schmutzig violettem Rand hervor. Ammoniak verändert die Farbe in unreines Braun. — Mit zwanzigprozentiger Essigsäure, wenig Schwefelsäure und wenig Bichromat giebt Anilin grobflockigen blaugrünen Niederschlag; o-Toluidin giebt feinere grüne Flocken, und violblauen, blaugrün gesäumten Rand; p-Toluidin liefert rotbraune, in durchgehendem Licht schwarze Rauten und Quadrate mit abgerundeten Ecken (20—40 μ) und dunkelroten Rand; m-Xylidin giebt braunviolette Flocken und dunkelgrünen Rand.

2. Trennung der Basen.

a. Mit Versuchen, durch fraktionierte Destillation eine Trennung herbeizuführen, wird man schwerlich Erfolg haben, wenn nicht einige Kubikcentimeter des Basengemisches in Arbeit genommen werden. Mit weniger als einem Kubikcentimeter kann man höchstens versuchen, durch fraktionierte Destillation mit Wasser den grössten Teil des Anilins im Destillat anzuhäufen, um es darin mit Tetrachlorchinon oder als Jodoplatinat nachzuweisen. Im übrigen ist man darauf angewiesen, m-Xylidin und o-Toluidin als Nitrate, p-Toluidin als Bioxalat abzuscheiden.

b. Als Ausgangspunkt nimmt man am besten die Chlorhydrate, welche durch Abdampfen ihrer Lösung leicht von neutraler Beschaffenheit darzustellen sind. Man mache einen reichlichen Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zu der konzentrierten Lösung der Chlorhydrate und warte das Eintreten der ziemlich trägen Krystallisation ab; im Notfall kann man dasselbe durch Abdampfen an einer Stelle des Randes erzwingen. Ist irgendwo Krystallbildung eingetreten, so läſst dieselbe sich durch Umrühren mit einem Platindraht verbreiten. Den Krystallbrei sammelt man zu einem Häufchen, von welchem man die Mutterlauge möglichst vollständig abzieht, und wäscht ihn mit einem Tröpfchen verdünnter Salpetersäure aus. Durch Erwärmen mit wenig Wasser kann der gröſste Teil des leichter löslichen Nitrats von o-Toluidin in Lösung gebracht werden, aus welcher am Rande des Tropfens Rauten von 200—400 μ (§ 1, Fig. 2, t) und grosse rechtwinklige Dendriten (bis 3000 μ) krystallisieren, welche leicht

von den sternförmig gruppierten schmalen Plättchen des Nitrats von m-Xylidin (Fig. 2, y) zu unterscheiden sind. Man kann auch die Lösung des Nitrats von o-Toluidin zu weitergehender Untersuchung abziehen, sie gesondert krystallisieren lassen und weiter mit Platinichlorid und Natriumjodid (1, c), sowie durch Oxydation mit Chromsäure prüfen (1, g), und dieselben Prüfungsmittel auf das rückständige Xylidinsalz anwenden.

c. Die leicht löslichen Nitrate von Anilin und p-Toluidin werden durch vorsichtiges Abdampfen von überschüssiger Säure befreit. Überhitzung hat Entstehung von Anilinfarbstoffen zur Folge. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst, und aus der Lösung der gröfste Teil des p-Toluidins in Gestalt farbloser Stäbchen und Sterne (150 μ) von p-Toluidinbioxalat abgeschieden. Zu weiterer Prüfung kann dasselbe in verdünnter Essigsäure mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert werden. Das Anilin ist mittelst Tetrachlorchinon (1, d) und durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nachzuweisen.

3. Methylanilin ($C_6H_5.NH.CH_3$), Dimethylanilin ($C_6H_5.N.(CH_3)_2$), Diphenylamin ($(C_6H_5)_2NH$).

a. Methylanilin und Dimethylanilin gleichen von Ansehen und in ihrem Verhalten bei dem Destillieren und gegen Lösungsmittel dem Anilin. Diphenylamin bildet bei dem Verdunsten von Lösungen in Alkohol oder Benzen undeutlich schiefwinklige Plättchen, welche bei 54° schmelzen. Methylanilin und Dimethylanilin lösen sich schwierig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Ihre Chlorhydrate sind so leicht löslich, dafs mit Salzsäure eine in vielen Fällen ausreichende Scheidung von Anilin zu erreichen ist. Diphenylamin ist in Wasser und auch in stark verdünnten Säuren fast unlöslich.

b. Die Chloroplatinate sind nicht für die Erkennung dieser Basen zu verwerten.

Die Jodoplatinate, in derselben Weise wie von Anilin (1, c) herzustellen, bieten bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. Das Jodoplatinat von Methylanilin bildet zierliche schiefwinklige Gitter (300—500 μ) von dünnen Stäben. Dimethylanilin liefert dickere schiefwinklige Prismen. Diphenylamin reagiert ziemlich träge; es erscheinen anfangs kurze rechtwinklige Prismen, ähnlich denen, welche man von o-Toluidin erhält, bei reichlichem Zusatz einer Lösung von

Diphenylamin in konzentrierter Salzsäure kommen weit gröſsere schiefwinklige Tafeln (600—1000 μ) zum Vorschein (Chloro-Jodoplatinat?), welche das Licht mit blaugrauer Farbe durchlassen und Dichroismus von blaugrün zu purpurviolett zeigen. Die Jodoplatinate können benutzt werden, die Basen dieser Unterabteilung von den primären Aminen der Anilingruppe zu unterscheiden.

c. Dimethylanilin reagiert in seiner Eigenschaft eines tertiären Amins mit Kaliumferrocyanid in schwach sauren Lösungen. Der blaſsgelbe Niederschlag besteht aus scheinbar quadratischen Täfelchen (80—100 μ), mit einem Winkel von 85° und gerader Auslöschung.



Fig. 5. Jodoplatinate von Methylanilin (m), Dimethylanilin (d), Diphenylamin (dp). 60 : 1.

d. Mit Tetrachlorchinon, in Benzen gelöst, erhält man von Methylanilin und von Diphenylamin keine bemerkenswerten Erscheinungen, dagegen von Dimethylanilin eine höchst charakteristische Reaktion, deren Produkt an Schönheit mit den gemischten Chinhydronen wetteifern kann. Die Lösung von Tetrachlorchinon färbt sich auf Zusatz von Dimethylanilin dunkelblau, und in dem Maſse, wie das Lösungsmittel abdunstet, scheiden sich lange prismatische Krystalle aus, in Form und Gröſse den langen Prismen des Benzhydrochinons ähnlich (Heft I, S. 22, Fig. 24). Dicke Prismen sind schwarz, in auffallendem Licht metallisch bronzefarbig; dünne Krystalle lassen ein prächtiges Blau durch, mit starkem Dichroismus: Achsenfarbe ein gesättigtes Veilchenblau, Basisfarbe ein fahles violettliches Grau. Nach einigen Minuten werden die Krystalle fleckig, nach zehn Minuten ist die blaue Farbe verschwunden. Sie kann durch Zusatz von Dimethylanilin wieder zum Vorschein gebracht werden, um nach einigen Minuten abermals zu verschwinden. Durch Erwärmen der blauen Krystalle mit Essigsäure entsteht schwer lösliches kupferfarbig schimmerndes Anilinviolett. Um

die beschriebene Reaktion auf Dimethylanilin anzuwenden, welches in einer verdünnten Säure gelöst ist, konzentriere man, setze Tetrachlorchinon und ein kleines Übermafs von Natriumkarbonat zu und sammle die entstehenden blauen Tröpfchen durch Verrühren mit Benzen.

e. p-Diazobenzensulfonsäure giebt mit Methylanilin dunkelgelbe Färbung, auf Zusatz von Natriumkarbonat und Natriumchlorid dunkelgelben feinkrystallinischen Niederschlag. Die entsprechende Verbindung des Diphenylamins ist orangerot, die freie Sulfonsäure bildet schöne violette Nadeln und Stäbchen, jedoch ist die Bereitung des Natriumsalzes wegen der Unlöslichkeit des Diphenylamins in Wasser und verdünnten Säuren zu umständlich. Dimethylanilin giebt mit p-Diazobensulfonsäure und ein wenig Natriumkarbonat feurig orangefarbene Nadeln (50 μ) von Methylorange. Aus stark verdünnten Lösungen kann die Verbindung durch reichlichen Zusatz von Natriumchlorid abgeschieden werden. Sie läfst sich aus heifsem Wasser umkrystallisieren. Ihre Lösung in Wasser wird durch Säuren rot gefärbt und liefert dann bei genügender Konzentration oder durch Aussalzen Sterne von feuerroten Nadeln (500 μ).

f. Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat führt zu stark gefärbten Oxydationsprodukten. Von Methylanilin erhält man fast reines Blau, in Wasser löslich, durch Alkalisalze flockig gefällt. Dimethylanilin wird sehr schnell angegriffen, die Flüssigkeit wird goldgelb, der eintrocknende Rand orangerot. Auf Zusatz von Wasser löst sich alles, mit gelber Farbe; Natriumkarbonat bringt in dieser Lösung einen grünlich blauen flockigen Niederschlag hervor. Diphenylamin schmilzt, färbt sich schmutzig grün und zerfällt allmählich zu schwärzlichblauem Pulver. Bei diesen Oxydationsversuchen ist ein Übermafs von Kaliumchlorat zu vermeiden; ein Zusatz von Kupfervitriol thut gute Dienste, um dennoch schnelle Wirkung zu erzielen. — Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat giebt Methylanilin blaugrüne Lösung mit blauem Rand; Dimethylanilin giebt eine gelbe Lösung; Diphenylamin blaugrüne Körner und Flocken mit purpurfarbigem Rand. Die beste Reaktion erhält man von Diphenylamin, wenn es in konzentrierter Schwefelsäure gelöst mit sehr wenig Salpetersäure zusammengebracht wird. Es genügt, die Lösung mit der Spitze eines in konzentrierte Salpetersäure getauchten Platindrahts zu berühren. Man erhält eine tiefblaue Färbung, welche sich

durch Umrühren in dem ganzen Probetropfen verbreitet. Auf Zusatz von Wasser erfolgt ein schmutzig gelbgrüner flockiger Niederschlag.

4. Acetylierte Basen. (Acetanilid, acetylierte Ester von Amidophenolen).

Die Mehrzahl der hierher gehörenden Verbindungen hat Anwendung als Arzneimittel gefunden; ausserdem haben sie für den Chemiker Interesse durch die auffallenden Eigenschaften ihrer Jodoplatinate.

a. Acetanilid (Antifebrin), $C_6H_5.NH.CO.CH_3$, bildet schlecht begrenzte blättrige Krystalle; aus einer Lösung in Benzen erfolgen bei dem Verdunsten des Lösungsmittels Eisblumen ähnliche Aggregate. Der Schmelzpunkt wird zu 112—114° angegeben, bei Gegenwart von Wasser liegt er beträchtlich unter 100°. Heifses Wasser löst Acetanilid in beträchtlicher Menge; unter dem Erkalten scheidet es sich in Tröpfchen ab, welche weiterhin zu blättrigen Klümpchen erstarren. Von verdünnter Salzsäure wird es leicht und in grofser Menge gelöst.

b. Durch Kochen mit Alkalien wird Acetanilid leicht zersetzt und scheidet dabei Tröpfchen von Anilin ab. Will man auf diesem Wege in Acetanilid Essigsäure nachweisen, so verdampfe man mit ein wenig Natronlauge zur Trocknis, übersättige den Rückstand mit Ameisensäure und prüfe mit Uranylnitrat. Das Auftreten hellgelber Tetraëder von Natrium-Uranylacetat liefert den Beweis für die Anwesenheit von Essigsäure (vgl. Mikr. An., Natrium). Verfügt man über 10 mg Substanz, so kann die Spaltung des Acetanilids durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte bewerkstelligt werden. Man lasse bei gelindem Sieden das Destillat etwa zwei Minuten lang zurückfliessen, hierauf destilliere man zwei Drittel der Flüssigkeit ab. Drei Viertel des Destillats werden mit Natriumkarbonat neutralisiert, der Rest hinzugefügt und die Flüssigkeit, nach Einengen bis zur Entstehung einer Randkruste, mit Uranylnitrat geprüft. Aus dem Rückstand in der Retorte wird, nach reichlichem Zusatz von Alkali und Wasser, Anilin abdestilliert und in dem Destillat als Jodoplatinat (1, c) oder durch Oxydation nachgewiesen. Dasselbe Verfahren findet Anwendung für Acet-Toluidin.

c. Acet-p-anisidin (Methacetin), $C_6H_4<^{OCH_3}_{NH.CO.CH_3}$, verhält sich bei dem Erwärmen mit Wasser wie Acetanilid; aus Alkohol oder aus Benzen durch Verdunsten des Lösungsmittels abgeschieden liefert

es recht gut ausgebildete prismatische Krystalle. Acet-p-Phenetidin (Phenacetin), $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.COCH_3}$, erfordert 1400 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, bei Siedhitze löst es sich in 70 T. Wasser, ohne dabei zu schmelzen. Bei dem Erkalten der heifs gesättigten Lösung und auch bei dem Einengen setzt es sich in gut entwickelten prismatischen Krystallen ab. Wird ein Gemenge von Acetanilid und Acetphenetidin mit so viel Wasser erwärmt, dafs ungefähr die Hälfte der Probe ungelöst bleibt, so wird die Lösung etwa achtmal so viel Acetanilid als Acetphenetidin enthalten und bei dem Erkalten derselben werden sich Tropfen von Acetanilid zeigen. In derselben Weise kann ein Gemenge von Acetanisidin und Acetphenetidin behandelt werden, dagegen gelingt es nicht, mit Hilfe von Wasser Acetanilid von Acetanisidin zu trennen.

d. In verdünnter Salzsäure löst Acetanisidin sich ebenso leicht wie Acetanilid, während Acetphenetidin sich auch diesem Lösungsmittel gegenüber schwer löslich erweist. Der Zerlegung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure widersteht Acetanisidin etwas länger als Acetanilid. Essigsäure geht in das Destillat über und im Rückstand hat man das ziemlich schwer lösliche Sulfat von p-Anisidin, welches in gut ausgebildeten kurzen Prismen krystallisiert. Acetphenetidin erfordert zur Zerlegung längeres Kochen, mindestens zehn Minuten lang. Das Sulfat von p-Phenetidin ist so schwer löslich, dafs es durch Behandlung mit Wasser fast vollständig von den Sulfaten von Anilin und p-Anisidin getrennt werden kann. Es krystallisiert in langen farblosen Nadeln ($300\,\mu$), die zu zierlichen Sternen verwachsen. Mit Platinichlorid und Natriumjodid giebt p-Phenetidin schwarze Körner, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine gelbbraune Färbung (Anilin giebt Violett und Blau). Ebenso verhält sich p-Anisidin, so dafs hier die Möglichkeit einer sicheren Unterscheidung zwischen Acetanilid und Acet-p-Anisidin gegeben ist.

e. Die auffallendsten Reaktionen erhält man mit den Jodoplatinaten der acetylierten Amine. Sie sind löslicher als Anilinjodoplatinat und krystallisieren aus Lösungen in Wasser als schwarze Körner und plumpe Prismen, dagegen erhält man aus Lösungen in Alkohol Krystallgebilde von seltener Schönheit, an welchen die acetylierten Basen auf den ersten Blick von Anilin und Toluidin zu unterscheiden sind. Man löse Platinichlorid und ein Übermafs von Natriumjodid in einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, bringe ein Körnchen

Acetanilid hinzu und schliefslich einen Tropfen Alkohol, welcher den Verlauf der Reaktion und der Krystallbildung beschleunigt und durch seine Ausbreitung auf dem Objektträger bewirkt, dafs die Krystalle dünn und durchscheinend ausfallen. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine rote Farbe an, und während der Alkohol verdunstet, scheidet sich eine Fülle grofser rechtwinkliger Krystallskelette von prächtig karminroter Farbe ab. Sie zeigen starke Doppelbrechung mit gerader Auslöschung, aber nur schwachen Dichroismus, mit violettlicher Basisfarbe. Ähnliche, etwas kleinere Krystalle wurden von dem Jodoplatinat von Acet-p-Toluidin erhalten. Krystallgebilde des Jodoplatinats von Acet-p-Anisidin (Fig. 6) unterscheiden sich von denen, welche man mit Acetanilid erhält, nur durch geringere Gröfse (200—400 μ) und etwas gelblichrote Achsenfarbe. Acet-p-Phenetidin liefert kleinere und weniger regelmäfsig geformte Krystallskelette, mit stärker hervortretendem Dichroismus von Blutrot zu Violett. Aufserdem zeichnen sie sich durch ein sonderbares Verhalten zu Chloroform aus. Gelöst wird nur sehr wenig, aber alle Krystalle, welche mit Chloroform in Berührung kommen, nehmen ein schönes Indigoblau an und behalten diese Farbe 1—2 Minuten lang, bis alles Chloroform verdunstet ist. Krystalle der Jodoplatinate von Acetanilid und Acet-p-Anisidin zeigen diese Erscheinung nicht.



Fig. 6. Jodoplatinate von Acet-p-Anisidin (a), Acet-p-Phenetidin (p). Aus Alkohol krystallis. 60 : 1.

f. Amidoacet-p-Phenetidin, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.COCH_2.NH_2}$, krystallisiert, durch Ammoniak aus einer Lösung des Chlorhydrats (Phenocollum hydrochlor.) abgeschieden, in Gestalt langer farbloser Rechteeke mit einem Auslöschungswinkel von 45°. Das Jodoplatinat schliefst sich dem Jodoplatinat des Methylanilins (3, c) an. Es krystallisiert in langen schiefwinkligen schwarzen Prismen (600—700 μ), mit einem spitzen Winkel von 58°.[1])

5. Diamidobenzene, $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$.

[1]) Recht brauchbare krystall. Niederschläge erhält man auch mittelst Kaliumferrocyanid und mittelst Oxalsäure; mit ersterem sechsseitige Täfelchen (40 μ), blafsgelb, stark polarisierend, mit Oxalsäure farblose Prismen (250 μ) des schwerlöslichen monoklinen Bioxalats.

a. **Orthophenylendiamin** ist leicht und sicher an seinem Verhalten zu **Chinonen** zu erkennen, mit welchen es Azine bildet, deren Chlorhydrate in der Regel schwer löslich sind und gut krystallisieren. **Benzochinon** färbt eine Lösung des Chlorhydrats von o-Phenylendiamin sofort braun und bringt nach einigen Sekunden rotbraune schiefwinklige Prismen hervor (200 bis 300 μ), welche recht starken Dichroismus zeigen: Achsenfarbe helles Rotbraun, Basisfarbe schwarzbraun. Benzochinon giebt auch mit p-Phenylendiamin eine, allerdings sehr abweichende Reaktion, aus diesem Grunde und auch wegen gröfserer Empfindlichkeit kann **Phenanthrenchinon** den Vorzug verdienen. Das schwer lösliche Reagens wird durch Erwärmen mit Alkohol in Lösung gebracht, hiernach ebensoviel Wasser zugesetzt, erwärmt, und die Reaktion in der heifsen Lösung ausgeführt. Die Kryställchen von Phenanthrazin fallen bei alledem sehr klein aus (60 μ), es sind hellgelbe spitzige Nadeln, sehr dünn, aber durch ihre gleichmäfsige Ausbildung und isoliertes Auftreten doch recht gut gekennzeichnet. Mit Isatin arbeitet es sich leichter, auch erhält man damit ebenso grofse Empfindlichkeit als mit Phenanthrenchinon, ist aber der Möglichkeit ausgesetzt, o-Phenylendiamin mit Phenylhydrazin zu verwechseln. Von anderen Diketonen sind vor allen **Alloxan** und **Alloxantin** zu nennen, welche bei Zusatz von ein wenig Natriumacetat und Essigsäure mit dem Chlorhydrat von o-Phenylendiamin eine vorzügliche Reaktion geben. Zuerst können nichtssagende Sphäroide (30 μ) auftreten, alsbald aber erscheinen grofse gelbe Spiefse (bis 2000 μ), oft sternförmig gruppiert.[1]) Mit Metadiamin und Paradiamin geht die Reaktion weit träger vor sich und liefert spärliche Linsen von 30—50 μ. Verwechselung von o-Phenylendiamin mit Phenylhydrazin ist bei dieser



Fig. 7. Chlorhydrate des Azins aus Benzochinon und o-Phenylendiamin. 60 : 1.



Fig. 8. Chlorhydrat des Anzins aus Alloxan u. o-Phenylendiamin. 20 : 1.

[1]) Hinsberg, Chinoxalinbasen, Ann. d. Ch. 237, S. 355.

Reaktion ausgeschlossen, da man mit dem letzteren nur gelbe bis gelblichrote Sphäroide von 20—30 μ erhält.

b. Verdünnte Lösungen von Dimethyl-p-Phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) werden durch Ferrichlorid, Kaliumbichromat und auch durch Benzochinon violett gefärbt. Mit Wasser als Lösungmittel erhält man im letzteren Fall keine Krystalle; aus alkoholischer Lösung bilden sich am Rande des verdunstenden Probetropfens Plättchen (150—200 μ), welche durch ungewöhnlichen Dichroismus auffallen. Ein Teil derselben ist für Schwingungen in der Richtung der Längsachse blafsgelb, die Basisfarbe ist dann ein kräftiges Blaugrün. Die übrigen Blättchen zeigen als Basisfarbe ein mehr oder weniger lebhaftes Grün, als Achsenfarbe Ziegelrot. Diese Verbindung dürfte als ein Chinhydron anzusehen sein, etwa der Formel $O.C_6H_4.OH — NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ entsprechend. Die Krystalle verlieren an der Luft sehr bald ihren Trichroismus, wobei Diamin zurückgebildet wird.

c. Mufs p-Phenylendiamin oder Dimethyl-p-Phenylendiamin in sehr verdünnten Lösungen aufgesucht werden, so ist schwerlich eine besere Reaktion zu finden, als Kondensation mit Phenolen. Man füge Phenol oder α-Naphtol zu, mache die Flüssigkeit mit Natriumkarbonat oder Natriumhydroxyd deutlich alkalisch und wende ein Oxydationsmittel an — Kalumbichromat, oder, wenn es auf eine Viertelstunde Wartens nicht ankommt, Wasserstoffperoxyd, welches die Flüssigkeit ungefärbt läfst. Der Probetropfen trübt sich allmählich unter Blaufärbung und setzt einen amorphen Niederschlag von Indoanilin ab, in Wasser unlöslich, von Alkohol und Essigsäure schwierig zu einer blauen Flüssigkeit gelöst.

d. Holzstoff wird durch Lösungen von Dimethyl-p-Phenylendiamin karmoisinrot gefärbt. Starke Säuren verändern die rote Farbe zu Gelb. Man setze Ammoniumacetat zu und vertreibe die Essigsäure durch Erwärmen. Die Reaktion ist schnell auszuführen und recht empfindlich.

e. Lösungen von m-Phenylendiamin nehmen auf Zusatz von Benzochinon eine rotbraune Farbe an, setzen aber keine Krystalle ab. Sehr empfindlich und zugleich charakteristisch für m-Phenylendiamin ist sein Verhalten bei Gegenwart freier Säure zu Kaliumnitrit. Sehr verdünnte Lösungen färben sich gelbbraun, weniger verdünnte dunkelbraun. Durch Aussalzen mit Natriumchlorid erhält man einen

schwarzbraunen Niederschlag von Triamidoazobenzen (Bismarckbraun), in starken Säuren mit rotbrauner Farbe löslich.

f. Auf Holzstoff bringen Lösungen von m-Phenylendiamin eine starke rötlichbraune Färbung hervor, die schnell zum Vorschein kommt und auch mit stark verdünnten Lösungen durch Trocknen hervorgerufen werden kann. Durch freie Essigsäure wird die Reaktion nur wenig und vorübergehend beeinträchtigt.

6. p-Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4 . NO . N(CH_3)_2$.

a. Wird eine nicht allzu verdünnte Lösung von p-Nitrosodimethylanilin mit einem Übermafs von Alkali versetzt, so scheiden sich schwefelgelbe glitzernde Blättchen der freien Base ab. Ein Zusatz von α-Naphtol löst dieselben zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Wird nun Essigsäure zugefügt, so erfolgt ein dicker bräunlicher Niederschlag, und in diesem entstehen sehr charakteristische Rosetten (200 μ) aus gebogenen und nach Art von Hobelspänen gewundenen Blättchen gebildet. Sie sind glashell, schwefelgelb, lebhaft polarisierend. Krystallgebilde derselben Art entstehen, wenn α-Naphtol in eine neutrale oder schwachsaure Lösung eines Salzes von Nitrosodimethylanilin gebracht und Natriumacetat zugefügt wird. Sie bilden sich unter diesen Umständen weniger schnell, und es erscheinen auch keilförmige und Hförmige Blättchen. Nach reichlichem Zusatz von Essigsäure entsteht bei dem Abdampfen zur Trocknis, auch von sehr kleinen Mengen von Nitrosodimethylanilin, ein dunkelblauer kupferglänzender Farbstoff von den Eigenschaften der Indophenole, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. In ähnlicher Weise wie mit α-Naphtol ist die Reaktion mit Resorcinol durchzuführen (Heft I, 15, d).


Fig. 9. p-Nitrosodimethylanilin und α-Naphtol. 60 : 1.

b. Durch Reduktionsmittel in saurer Lösung (schweflige Säure, Natriumamalgam und Salzsäure) wird p-Nitrosodimethylanilin in Dimethyl-p-Phenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) umgewandelt, welches an seinem Verhalten zu Oxydationsmitteln (5, b, c) und an der roten Färbung, welche es auf weifsem Holz hervorbringt (5, d), erkannt werden kann.

II. Die Naphtylamine. Benzidin.

7. Naphtylamine, $C_{10}H_7 . NH_2$.

a. Sowohl α- wie β-Naphtylamin sublimieren bei mäfsigem Erwärmen, die Dämpfe zeigen indessen sehr ungleiches Verhalten. Von β-Naphtylamin erhält man mit Leichtigkeit einen krystallinischen Beschlag, aus sehr durchsichtigen Fäden und gekrausten Blättchen bestehend, die besser in auffallendem als in durchgehendem Licht gesehen werden. Die Dämpfe von α-Naphtylamin haben ein Bestreben, sich auszubreiten und zu entweichen, ohne einen Beschlag zu bilden. Der verdichtete Anteil bildet Tröpfchen, welche schwer und unvollkommen krystallisieren. Schmelzpunkt 50°, für β-Naphtylamin 112°.

b. Beide Modifikationen lösen sich leicht in Chloroform und Benzen. Aus diesen Lösungen erhält man leicht schuppige Krystallaggregate von β-Naphtylamin, schwieriger Prismen von α-Naphtylamin. Ebenso lösen sie sich leicht in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, weniger leicht in Essigsäure. In verdünnten Lösungen bringt Ammoniak einen pulvrigen Niederschlag hervor, in welchem bald Krystallblättchen entstehen, wenn β-Naphtylamin zugegen ist. Wird eine Stelle am Rande des Tropfens erwärmt, so bildet α-Naphtylamin in der Nähe dieser Stelle Tröpfchen, β-Naphtylamin hingegen sehr charakteristische säbelförmige und sichelförmige, permutterglänzende Blättchen (300—500 μ). Die Anwesenheit einer grofsen Menge von Anilin oder α-Naphtylamin kann die Entstehung dieser Krystalle verhindern. Man kann indessen die Reaktion auch diesem Fall anpassen, indem man fraktionierte Fällung mit Natriumkarbonat anwendet, wobei β-Naphtylamin zuerst abgeschieden wird, in Gestalt rhombischer und kreuzförmiger Blättchen (150—200 μ). Hat man zuviel von dem Fällungsmittel zugesetzt, so ist der Fehler durch verdünnte Essigsäure zu verbessern. Will man beide Naphtylamine niederschlagen, so ist dies durch reichlichen Zusatz von Natriumtartrat zu bewerkstelligen. Zuerst fällt das Tartrat von β-Naphtyl-



Fig. 10. β-Naphtylamin, bei a mit Ammoniak, bei n mit Natriumkarbonat gefällt. 60 : 1.

amin, in Gestalt langer Blättchen, danach folgen kurze rechtwinklige Prismen des Tartrats von α-Naphtylamin.

c. Platinichlorid bringt in einer Lösung der Chlorhydrate gelbe Krystalle hervor, und zwar unvollkommen ausgebildete dunkelgelbe Rauten (120—200 μ) mit α-Naphtylamin, während mit β-Naphtylamin viel gröſsere lichtgelbe vielfach gebogene und verästelte Dendriten entstehen. Diese Reaktion ist charakteristisch, läſst jedoch an Empfindlichkeit zu wünschen übrig. Sie kann in jeder Weise verbessert werden durch Zusatz eines Überschusses von Natriumjodid. Alsdann liefert α-Naphtylamin scharf ausgebildete schwarze Rauten (80—150 μ), β-Naphtylamin viel gröſsere Ranken und Dendriten, später auch lanzettförmige Plättchen (Fig. 11, d), die an den Rändern mit braunvioletter Farbe durchscheinend sind. Durch einen kleinen Zusatz von Platinichlorid wird nur β-Naphtylamin als Jodoplatinat abgeschieden; man kann dies Verhalten benutzen, um durch fraktionierte Fällung die Rauten des Jodoplatinats von α-Naphtylamin in einem zweiten Niederschlage anzuhäufen.

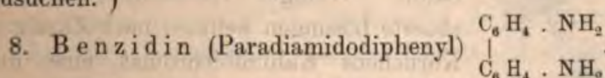


Fig. 11. a und b Chloroplatinat, c und d Jodoplatinat von α- und β-Naphtylamin. 60 : 1.

d. Oxydationsmittel (Ferrichlorid, Chromsäure) bringen in sauren Lösungen von α-Naphtylamin einen blauen Niederschlag hervor. Von β-Naphtylamin wird angegeben (Allen, Commerc. Anal. III, 2, 92), daſs es mit Oxydationsmitteln keine Farbenerscheinungen gebe. Diese Angabe muſs auf einem Versehen beruhen, denn mit Salpetersäure und Kaliumchlorat entsteht eine braune Färbung, mit Chromsäure ein schmutziggrüner flockiger Niederschlag. Kaliumnitrit färbt neutrale Salze von α-Naphtylamin, in Alkohol gelöst, violett, mit Salzen von β-Naphtylamin giebt es unter denselben Umständen feuriges Orangerot. Der weiterhin angegebene Zusatz von Sulfanilsäure verbessert die Reaktion nicht. Am besten unter allen geprüften Oxydationsmitteln

bewährte sich Ferrichlorid mit Zusatz von Salzsäure. Es bewirkt in Lösungen von α-Naphtylamin bei gelindem Erwärmen einen feinflockigen Niederschlag, welcher in auffallendem Licht dunkles Ultramarinblau, in durchgehendem Licht stumpferes Blaugrün zeigt. Von β-Naphtylamin erhält man einen grünlich grauen flockigen Niederschlag, dessen Farbe so matt ist, dafs er schon in grofser Menge auftreten mufs, um die blaue Farbe, welche durch α-Naphtylamin hervorgebracht wird, zu verdecken. Dagegen mufs man der Abwesenheit von Anilin und von methylierten Derivaten desselben versichert sein, weil diese Oxydationsprodukte von ähnlicher blaugrüner und blauer Farbe liefern. Oxydation der Naphtylamine zu Chinonen hat keine brauchbaren mikrochemischen Reaktionen ergeben.

e. Die beste mikrochemische Reaktion auf α-Naphtylamin ist die Reaktion mit Tetrachlorchinon, welche bereits im ersten Heft (32, c, Anm.) kurz erwähnt ist. Das Naphtylamin mufs als solches zugegen sein. Ist es an eine Säure gebunden, etwa mit Hilfe von Seignettesalz aus einem Gemenge mit anderen Basen abgeschieden, so ist ein Zusatz von Natriumkarbonat erforderlich, mit Vermeidung eines grofsen Übermafses. Im übrigen ist die Ausführung des Versuchs einfach und der Verlauf überraschend schnell. Kurz vor dem Eintrocknen der Probe setze man ein Körnchen Tetrachlorchinon zu und unmittelbar danach einen Tropfen Benzen, welchen man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läfst. Wenn derselbe bis auf einen geringen Rest verschwunden ist, kommen die charakteristischen Krystalle zum Vorschein, lange Nadeln und schiefwinklige Gitter von schön grüner Farbe. Die Nadeln zeigen starken Dichroismus: Achsenfarbe lebhaft blaugrün, Basisfarbe gelb. β-Naphtylamin giebt keine entsprechende Reaktion, so dafs Tetrachlorchinon sehr zu empfehlen ist, um in demselben kleine Beimengungen von α-Naphtylamin aufzusuchen.[1])



8. Benzidin (Paradiamidodiphenyl) $\begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix}$.

a. Farblose perlmutterglänzende Plättchen, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in verdünnter Salzsäure. Aus der sauren Lösung schlägt Ammoniak bräunlich durchscheinende

[1]) Hydro β-Naphtylamin zeigt abweichendes Verhalten. Seine Lösung in Benzen wird durch Tetrachlorchinon grün gefärbt und setzt grüne Körner ab. Vgl. 19, Hydroderivate von Pyridin und Chinolin.

Flocken nieder, welche durch Erwärmen, am besten mit Zusatz von einem Tropfen Alkohol, zu Blättchen umkrystallisiert werden können. Schmelzpunkt 122°. Die Sublimation ist nicht schwierig, liefert aber keinen charakteristischen Beschlag.

b. Benzidin ist vor allem durch das **Sulfat** und das **Chromat** gekennzeichnet, beide schwer löslich und willig krystallisierend. Aus einer kalten und nicht stark verdünnten Lösung des Chlorhydrats scheidet das Sulfat sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als ein weifser feinschuppiger Niederschlag ab, gefällter Borsäure ähnlich. Aus einer heifsen stark verdünnten Lösung erhält man perlmutterglänzende dreieckige, trapezförmige und sechsseitige Blättchen (50—150 μ) des rhombischen Systems, stark polarisierend, mit gerader Auslöschung. Spitzer Winkel der Dreiecke 50°. In Lösungen, die keine freie Salzsäure enthalten, wird durch Schwefelsäure 0,1 μ gr Benzidin angezeigt.

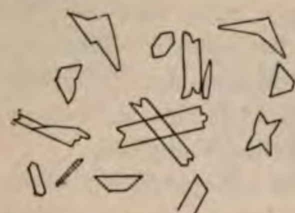


Fig. 12. Benzidinsulfat. 130 : 1.

c. In Lösungen von Benzidin, welche wenig freie Salzsäure enthalten, erfolgt auf Zusatz von **Kaliumbichromat** starke Trübung und es setzt sich nach kurzer Zeit ein dunkelblauer Niederschlag ab, welcher, aus stark verdünnten heifsen Lösungen abgeschieden, einen Filz von sehr kleinen Nadeln (5 μ) darstellt. Ist freie Säure in gröfserer Menge zugegen, so können stark verdünnte Lösungen längere Zeit klar bleiben. Sie trüben sich bei dem Erwärmen und erhalten einen blauen kupferglänzenden Saum. Weniger verdünnte, stark angesäuerte Lösungen nehmen nach Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromat eine dunkle rotgelbe Farbe an und liefern nach einigen Minuten blutrote schiefwinklige Stäbchen (50—70 μ), zu sternförmigen Drusen verwachsen. In derartigen Lösungen bringt Mercurichlorid einen Niederschlag von violetten Stäbchen und Fäden hervor (50—80 μ). Eine zweckmäfsige Abänderung des Versuches



Fig. 13. ch Benzidinchromat, mit $HgCl_2$ aus saurer Lösung; cp Benzidinchloroplatinat. 130 : 1.

besteht darin, der sauren Lösung von Benzidin zuerst einige Körnchen Bichromat zuzufügen. Ist die Lösung nicht allzuverdünnt, so entstehen zierliche violette Rosetten und Büschel (100 μ) eines fast unlöslichen sauren Doppelchromats. Ein starker Zusatz von Natriumacetat führt ihre Farbe in Blau über und bewirkt, daſs der noch in Lösung befindliche Anteil als feinkrystallinischer Niederschlag abgeschieden wird, dessen kornblumenblaue Farbe in auffallendem Licht besonders schön ist. Beide Reaktionen sind empfindlich und charakteristisch. Der höchste Grad von Empfindlichkeit ist mit dem blauen Chromat zu erreichen, welches in einer Lösung, welche keine freie Salzsäure enthält, 0,005 μgr Benzidin anzeigt.

d. Durch Behandlung mit Kaliumnitrit und Salzsäure erhält man Tetrazoverbindungen, welche sich gegen Phenole in ähnlicher Weise verhalten wie Diazoverbindungen. Dagegen giebt Benzidinchlorhydrat mit Platinichlorid eine Verbindung, welche viel weniger löslich ist als Anilinchloroplatinat und in recht charakteristischer Form krystallisiert (Fig. 13, cp), in rechtwinklig gekreuzten Bündeln gelber Nadeln (150 μ). Auch das Verhalten bei dem Abdampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure ist abweichend. Der gelbliche Rückstand löst sich in warmer verdünnter Salzsäure mit grünlich gelber Farbe.

III. Carbazol, Akridin.

9. Carbazol (Imidodiphenyl), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > NH$.

a. Weiſse perlmutterglänzende Blättchen, in Wasser und auch in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Alkohol und in Benzen, weniger leicht, mit gelber Farbe, in gelinde erwärmter konzentrierter Schwefelsäure. Schmelzpunkt 245°, Siedepunkt 354°, leicht sublimierend. Die Beschläge bieten keine charakteristischen Eigenschaften, dasselbe gilt von Krystallisationen aus Alkohol und aus Benzen.

b. Salpetersäure färbt Carbazol dunkelgrün, bei länger andauernder Einwirkung des Oxydationsmittels geht die Farbe in Gelb über. Liegt Carbazol in fester Form vor, so genügt vorsichtiges Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure. Die Färbung kommt kurz vor dem Eintrocknen zum Vorschein, sie ist mit 30—50 facher Ver-

größerung auch an sehr kleinen Blättchen gut wahrzunehmen. Eine Lösung von Carbazol in konzentrierter Schwefelsäure wird durch einen kleinen Zusatz von Salpetersäure grün gefärbt, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Sind neben Carbazol andere Substanzen zugegen, welche mit Salpetersäure lebhaft gefärbte Reaktionsprodukte geben, so kann Tetrachlorchinon als Oxydationsmittel dienen. Ist ein wenig Schwefelsäure zugegen, so reicht sehr gelindes Erwärmen aus, um dunkelgrüne Färbung hervorzurufen. Durch stärkeres Erwärmen geht die Farbe in Violett und Blau über. Man kann die Probe in einem Tropfen Benzen mit dem Reagens mischen, zu dem Verdunstungsrückstand einen Tropfen Essigsäure und sehr wenig konzentrierte Schwefelsäure bringen und bis zum Eintrocknen erwärmen.

c. Wird Carbazol in einem Tropfen Benzen mit Phenanthrenchinon zusammengebracht, so krystallisieren bei dem Verdunsten des Lösungsmittels perlmutterglänzende Blättchen (100 μ), gewöhnlich rechteckig; bisweilen lange Sechsecke. Sie haben eigentümliche gelbrote Farbentöne, von Lachsrot bis zu einem blaßem Ziegelrot und schwache Doppelbrechung mit gerader Auslöschung und Polarisationsfarben von gelblichem Weiß bis Feuerrot. Der Luft ausgesetzt bleiben sie unverändert. Größere, mehr bräunlichrot gefärbte Krystalle erhält man nach demselben Verfahren mit Anwendung von β-Naphtochinon, die roten Krystalle sind indessen meistens in störender Weise mit gelben Nädelchen des Reagens vermengt. — Diese schöne Reaktion erweist sich für reines Carbazol mindestens ebenso empfindlich wie die Färbung mittelst Salpetersäure. Größere Mengen von Phenanthren und anderen Kohlenwasserstoffen können die Entstehung der roten Krystalle verhindern.

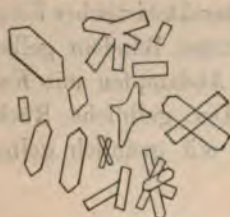


Fig. 14. Carbazol mit Phenanthrenchinon. 60 : 1.

10. Akridin $C_{13}H_9N$.

a. Kurze prismatische Krystalle, in reinem Zustande farblos, meistens bräunlichgelb, leicht sublimierbar. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol, sehr leicht in Benzen und in verdünnten Säuren. Aus Lösungen in Alkohol und in Benzen setzen sich bei dem Verdunsten der Lösungsmittel ziemlich große Krystalle ab, doch sind dieselben meistens wegen unvollkommener Ausbildung nicht charakteristisch. Sehr schöne und charakteristische Krystallisationserscheinungen kann man durch Fällung saurer Lösungen

mit Alkalien erhalten. Ein Körnchen Natriumkarbonat bringt in einer verdünnten Lösung von Akridin in Salzsäure eine weifsliche Trübung hervor. Macht man den Versuch mit einer gelinde erwärmten Lösung und beobachtet bei 50facher Vergröfserung in reflektiertem Licht, so sieht man nach einer Minute den Probetropfen von rechteckigen Blättchen (15—40 μ) erfüllt, welche in unablässiger Bewegung ein schönes Farbenspiel zeigen. Allmählich vermindert sich dasselbe, während sich gröfsere spitzige silberglänzende Nadeln (150 μ) bilden. Die gröfsten dieser Nadeln sind blafsgelb, schwach polarisierend, mit gerader Auslöschung.



Fig. 15. n Akridin, mit Na_2CO_3 aus saurer Lösung gefällt. k Fällung mit Kaliumferrocyanid. 130:1.

b. Kaliumferrocyanid fällt aus sauren Lösungen von Akridin gelbe Stäbchen und Kreuze (40 μ), Natriumsulfit gröfsere Nadeln und Prismen (150 μ). Platinichlorid bringt auch in sehr verdünnten Lösungen einen gelben Niederschlag hervor, aus sehr kleinen Stäbchen (200 μ) bestehend. Ebenso verhält sich Pikrinsäure (vgl. Heft I, 4).

c. Mercurichlorid führt in nicht allzu verdünnten Lösungen von Akridin in Salzsäure eine Krystallisation von langen goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln herbei, welche unter günstigen Umständen mehrere Millimeter lang werden können. Wird das Reagens in fester Form angewendet, so wachsen aus den Körnern desselben lange gelbe Stacheln hervor. Wegen der Gröfse und Schönheit der Krystalle ist diese Reaktion sehr zu empfehlen, umsomehr, da die Empfindlichkeit durch Zusatz von Kaliumbromid um mehr als das Doppelte gesteigert werden kann. Das Bromomercurat bildet kürzere dunkelgelbe Nadeln (100—150 μ). Beide Verbindungen lösen sich leicht in heifsem Wasser und lassen sich gut umkrystallisieren.


Fig. 16. Akridinchloromercurat. 60:1.

d. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion erhält man in sauren Lösungen von Akridin mit Jodlösung. Kaliumjodid

bringt auch in ziemlich verdünnten Lösungen eine weifsliche Trübung hervor, welche durch Erwärmen zum Verschwinden gebracht werden kann. Läfst man erkalten, so erscheinen am Rande des Tropfens fächerförmige Gruppen dünner gelber Nadeln: in Gröfse und Anordnung Krystallgruppen von Carbostyril gleichend. Bringt man, ohne die Krystallbildung abzuwarten, ein wenig Kaliumnitrit hinzu, so entsteht ein starker Niederschlag, welcher durch Erwärmen zu dunkelfarbigen Nädelchen (30—40 μ) umgewandelt wird. Mit etwas mehr Kaliumnitrit fällt der Niederschlag rotbraun aus, und wenn ein grofses Übermafs von Kaliumjodid zugegen ist, kaffeebraun. Der braune Niederschlag ist durch Erwärmen leicht zum Krystallisieren zu bringen, er wandelt sich hierbei zu kleinen scharf ausgebildeten Rauten und Rechtecken (15—30 μ) um, welche trotz ihrer Kleinheit starken Dichroismus von Gelb zu dunklem bräunlichen Rot zeigen, und in auffallendem Licht das Aussehen von grünlicher Bronze besitzen. Diese Verbindung löst sich leicht in Essigsäure; eine solche Lösung liefert Krystalle von 60—90 μ, die aber im Ganzen weniger vollkommen ausgebildet sind, als die kleinen Krystalle, welche sich aus Lösungen in heifsem Wasser absetzen.

IV. Phenylhydrazin. Antipyrin. Pyrrol.

11. Phenylhydrazin, $H_2N - NH.C_6H_5$.

a. Farblose Flüssigkeit von starkem, an Anilin erinnerndem Geruch, noch schneller wie dieses an der Luft sich bräunend. In Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen leicht zu verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzen und in verdünnten Säuren. Das Chlorhydrat wird aus seiner Lösung in Wasser durch Salzsäure fast vollständig niedergeschlagen. Um von dieser Eigenschaft des Phenylhydrazins für die Trennung desselben von Anilin Gebrauch zu machen, konzentriere man die Lösung in verdünnter Salzsäure so weit wie möglich und füge alsdann nicht zu wenig rauchende Salzsäure zu. Die Krystallbildung tritt sogleich ein, dauert aber ziemlich lange.

b. Von den zahlreichen schwer löslichen Verbindungen des Phenylhydrazins sind nur wenige durch Form und Farbe in solcher Weise gekennzeichnet, dafs sie benutzt werden können, Phenylhydrazin neben

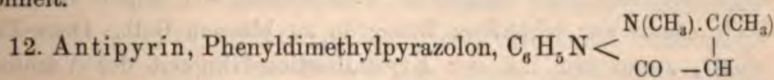
anderen Basen aufzufinden. Hierher gehören die Verbindungen mit Glyoxal und Furfural.

Glyoxal bringt in verdünnten Lösungen von Phenylhydrazin nach Zusatz von Natriumacetat schnell einen starken gelben Niederschlag hervor, welcher sehr geeignet ist, in gröfseren Mengen von Flüssigkeit die Anwesenheit von Phenylhydrazin anzuzeigen. Unter dem Mikroskop verliert die Reaktion viel von ihrem Wert, weil nur am Rande des Probetropfens und erst nach geraumer Zeit dunkelgelbe Spiefse und Prismen entstehen. Der gröfste Teil des Niederschlages beharrt in dem Zustand von Kügelchen, die in der Flüssigkeit schweben.

c. Furfural bringt in Lösungen des Chlorhydrats von Phenylhydrazin keine Veränderung hervor. Wird noch Natriumacetat zugesetzt, so entsteht eine Trübung durch farblose Tröpfchen, welche sich schnell zu Krystallen umbilden. Die Ausbildung und die Wahrnehmung der Krystalle wird am meisten begünstigt, wenn man zunächst Natriumacetat in dem Probetropfen löst und danach die Mitte desselben mit der Spitze eines in Furfural getauchten Platindrahts berührt. In sehr verdünnten Lösungen entstehen unvollkommen ausgebildete, abgerundete und ausgefranste rechtwinklige Blättchen und gestreckte Sechsecke (40—60 μ), in weniger verdünnten Lösungen gröfsere, unregelmäfsig geformte und zu Sternen (150 μ) verwachsene Blättchen. Sie sind sehr dünn und schwach umrandet, perlmutterglänzend, so dafs sie besser in auffallendem als in durchgehendem Licht gesehen werden. Noch besser ist die Anwendung von polarisiertem Licht, am zweckmäfsigsten mit parallelen Nikols und mit Einschaltung eines Gipsblättchens für Weifs erster Ordnung. Die Krystallgruppen heben sich alsdann mit hellen Schattierungen von Gelb und Blaugrün auf einem dunkelvioletten Grunde ab. In dieser Weise ausgeführt ist diese schnell verlaufende und höchst charakteristische Reaktion zugleich von überraschender Deutlichkeit und Schönheit.



Fig. 17. Furfural-Phenylhydrazon. 130:1.



12. Antipyrin, Phenyldimethylpyrazolon, $C_6H_5N<\begin{matrix} N(CH_3).C(CH_3) \\ CO \quad -CH \end{matrix}$

a. Weifse, in Wasser und in verdünnten Säuren leicht lösliche

Krystalle. Durch reichlichen Zusatz von Kaliumhydroxyd wird Antipyrin in Gestalt ölähnlicher Tröpfchen aus seinen Lösungen abgeschieden. Es schmilzt in lufttrockenem Zustande bei 105°, in entwässertem Zustande bei 113° und verdampft in etwas höherer Temperatur. Die Dämpfe haben eine Neigung sich seitlich und nach abwärts auszubreiten, so daſs es nicht leicht ist, gute Beschläge von Antipyrin zu erhalten. Dieselben haben unter 50facher Vergröſserung das Ansehen von Eisblumen. Sie werden durch Anhauchen leicht gelöst und krystallisieren bei dem Abdunsten des Hauches fast unverändert.

b. Kaliumferrocyanid bringt in sauren Lösungen von Antipyrin einen blaſsgelben krystallinischen Niederschlag hervor. In der nächsten Umgebung des Reagens entstehen unförmliche Körner, in gröſserer Entfernung fast farblose Rauten (30—50 μ) mit spitzem Winkel von 82°, schwach polarisierend. Auslöschungswinkel (zur Diagonale) 12°, Doppelbrechung positiv. Daneben erscheinen Stäbchen (120—150 μ) mit schiefen Endflächen und einzelne lang gestreckte Sechsecke. Die Reaktion ist recht empfindlich, aber nicht in gleichem Maſse charakteristisch.

c. Kaliumnitrit bewirkt in sauren Lösungen von Antipyrin grüne Färbung und Ausscheidung bläulichgrüner Krystalle von Isonitrosoantipyrin. Bei langsamer Krystallisation entstehen Rauten mit einem spitzen Winkel von 63° und Prismen, die mehr als 1000 μ lang werden können, bei schneller Abscheidung Garben und unregelmäſsig fächerförmige und sternförmige Gruppen von verkrüppelten keilförmigen Krystallen. Wo das Glas mit dem Platindraht gestreift ist, pflegen sich Reihen kleiner prismatischer Krystalle zu bilden. Die Krystalle von Isonitrosoantipyrin sind stark doppelbrechend, mit diagonaler Auslöschung und zeigen auffallenden Dichroismus von lebhaftem Blaugrün zu blassem Gelb. Diese Eigenschaft, zusammen mit der Krystallisationsfähigkeit der Verbindung macht dieselbe vor anderen zur Auffindung und Erkennung von



Fig. 18. Isonitrosoantipyrin. 60:1.

Antipyrin geeignet. Die Reaktion gelingt am besten in einer mäfsig konzentrierten Lösung, die ein wenig freie Salzsäure enthält. Auf Zusatz von Kaliumnitrit erfolgt dann sogleich gelbgrüne Färbung. Natriumacetat führt die Farbe in Blaugrün über und beschleunigt die Krystallbildung. Hat man nicht mehr Kaliumnitrit als nötig angewendet, so können allzuverdünnte Lösungen ohne Nachteil durch Abdampfen konzentriert werden. Ist sehr wenig Antipyrin zugegen, so lasse man die Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Eintrocknen weiter gehen, man wird dann immer noch brauchbare Krystalle erhalten. Der Wert dieser schönen Reaktion wird durch den Umstand erhöht, dafs sie ohne Abänderung auf zusammengesetzte Präparate von Antipyrin (Salipyrin, Chloral-Antipyrin, Resorcin-Antipyrin) angewendet werden kann.

d. Platinichlorid liefert grofse gelbe Rauten, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Mit Platinichlorid und Natriumjodid erhält man braunrote Trübung, bei mäfsigem Erwärmen rote Tropfen. Auch das ziegelrote Additionsprodukt, welches man mit Jod und Kaliumjodid in sauren Lösungen von Antipyrin erhält, ist für mikrochemische Anwendung nicht zu empfehlen. —

13. Pyrrol, C_4H_4NH.

a. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, von starkem aromatischem Geruch. Siedepunkt 130°. Im Wasser wenig löslich, nicht merklich alkalisch. Leicht löslich in Alkohol und in ververdünnten Säuren.

Bei anhaltendem Erwärmen der Lösungen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht Ammoniak und es scheiden sich Flocken von Pyrrolrot ab.

b. Fichtenholz wird durch Pyrrol in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure dunkelrot gefärbt. Diese Reaktion ist für die Erkennung von dampfförmigen Pyrrol in Gebrauch, kann aber, mit einigen Abänderungen, auch zur Erkennung von Pyrrol benutzt werden, welches in Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst ist. Handelt es sich um kleine Mengen von Flüssigkeit, so wende man statt eines dünnen Hobelspans Fasern von Holzstoff an, welche man mit dem Platindraht in einem Wassertropfen von einem Stückchen Zeitungspapier abkratzt. Man schiebe sie zu einem Häufchen zusammen, nehme mit Filtrierpapier das Wasser weg, trage einen Tropfen der angesäuerten Pyrrollösung auf und verdampfe bei gelinder Wärme.

Kurz vor dem Eintrocknen setze man einen zweiten Tropfen auf, konzentriere abermals und wiederhole dies Verfahren, je nach der mutmasslichen Verdünnung. Schliesslich befeuchte man die nahezu trockne Masse mit konzentrierter Salzsäure, wodurch die Färbung sogleich in voller Stärke hervorgerufen wird, während sie mit verdünnter Säure erst nach einiger Zeit und verhältnismässig schwach auftritt. Die Reaktion ist bequem und empfindlich, aber mit Vorsicht anzuwenden, weil ohne Anwendung von konzentrierter Säure Dimethyl-p-Phenylendiamin dieselbe und Gemenge von Catechol und Phloroglucol ähnliche Färbung auf Holz hervorbringen können.

c. Zuverlässiger und zugleich sehr empfindlich sind die Reaktionen mit Chinonen, die, in einem Übermass von Essigsäure gelöst, dem Probetropfen zugesetzt werden. Schliesslich wird ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt, welcher die Reaktion einleitet. Mit Phenanthrenchinon erhält man violette Flocken, bald mehr in das bräunliche, bald mehr in das blaue ziehend; mit Naphtochinon einen flockigen blaugrünen Niederschlag, dessen Farbe mit α-Naphtochinon besonders schön ausfällt. Nach dem Trocknen erscheint er indigoblau, mit kupferfarbenem Schimmer.

d. Die empfindlichste Reaktion auf Pyrrol erhält man mit Isatin, welches in derselben Weise angewendet wird, wie die Chinone: Es bringt einen feinpulverigen dunkelblauen Niederschlag hervor, welcher sich schnell absetzt. Er ist nicht von dem Niederschlage zu unterscheiden, welchen Isatin in Lösungen von Thiophen hervorbringt.

e. Will man, um möglichst sicher zu gehen, Reaktionen mit Aldehyden heranziehen, so ist hierfür Glyoxal zu empfehlen. Man kann Wasser als Lösungsmittel anwenden; die Reaktion wird alsdann durch ein wenig Schwefelsäure und sehr gelindes Erwärmen im Gang gesetzt. Der Probetropfen färbt sich vom Rande aus, zuerst violett, später fast schwarz und lässt einen starken flockigen schwarzblauen Niederschlag fallen. Tropfen sehr verdünnter Lösungen von Pyrrol zeigen nur einen violetten Randsaum; man konzentriere alsdann zwei oder drei Tropfen auf demselben Fleck.

V. Pyridin- und Chinolinbasen.

I. Pyridin, Chinolin und Homologe.

14. Pyridin, C_5H_5N.

a. Farblose Flüssigkeit, von scharfem unangenehmen Geruch. Siedepunkt 117°. Bildet mit Salzsäuredampf Nebel. Leicht löslich in Wasser, mit deutlich alkalischer Reaktion. Lösungen in verdünnten Säuren können zu sehr kleinem Volumen abgedampft werden ohne zu krystallisieren und werden auch durch Zusatz konzentrierter Säuren nicht zur Krystallisation gebracht.

b. Kaliumferrocyanid läfst stark verdünnte Lösungen von Pyridin unverändert. In mäfsig konzentrierten sauren Lösungen bewirkt es die Entstehung lichtgelber klarer Rauten (200—300 μ), mit einem spitzen Winkel von 75°. Seltener treten prismatisch ausgebildete Individuen auf, mit einem Auslöschungswinkel von 33°. Die Homologen des Pyridins zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch sind ihre Ferrocyanverbindungen leichter löslich als die des Pyridins.



Fig. 19. Pyridin, Fällung mit Kaliumferrocyanid. 40:1.

c. Platinichlorid bringt nur in ziemlich konzentrierten Lösungen von Pyridin Krystallbildung zuwege. Mit einem Zusatz von Natriumbromid ist die Reaktion etwas empfindlicher. Natriumjodid steigert die Empfindlichkeit in solchem Mafse, dafs auch stark verdünnte Lösungen nach einiger Zeit Krystalle von Pyridinjodoplatinat liefern. Das Chloroplatinat bildet gelbe Spiefse und Prismen (300—3000 μ), mit schiefer Endfläche (52°), bei langsamer Krystallisation scharf ausgebildete Rauten und Pseudopyramiden (120—150 μ). Die Krystalle des Bromoplatinats sind um ein Drittel kleiner, orangegelb. Das Jodoplatinat krystallisiert in Gestalt schwarzer kupferglänzender Stäbchen und Spiefse (80—500 μ). Man sorge bei der Fällung für ein wenig freie Salzsäure und für ein



Fig. 20. Pyridin, Jodoplatinat, aus stark verdünnter Lösung gefällt. 60:1.

beträchtliches Übermaſs von Natriumjodid, welches den Zweck hat, die Ausscheidung von Platinijodid zu verhüten. Auch ist es zweckmäſsig, weniger verdünnte Lösungen vor dem Zufügen von Platinichlorid zu erwärmen. Durch nachträgliches Erwärmen in der Mutterlauge lösen die Krystalle sich mit rosenroter bis bräunlichroter Farbe; derartige Lösungen können recht lange in übersättigtem Zustande bleiben. Im allgemeinen ist Umkrystallisieren der Ausbildung der Krystalle nicht förderlich. Aus stark verdünnten Lösungen krystallisieren grade Stäbchen, H-förmig, X-förmig und zu Sternen (80—150 μ) verwachsen, oft durch kurze seitliche Ansätze gefiedert. Aus weniger verdünnten Lösungen erhält man vorwiegend gekrümmte Spieſse (bis 500 μ), flügelförmig verwachsen und oft schiefwinklig gefiedert. Die Krystallbildung erfolgt ziemlich schnell und ohne vorhergehende Trübung. Die Pikoline und Collidine zeigen abweichendes Verhalten.

d. Mercurichlorid bewirkt in nicht allzu verdünnten Lösungen von Pyridin, welche ein wenig freie Salzsäure enthalten, eine schöne Krystallisation, die zur Unterscheidung des Pyridins von den nächst verwandten Basen benutzt werden kann. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so setzen sich an die hinein gebrachten Körnchen von Mercurichlorid lange farblose Nadeln (400—600 μ) an, welche zu schiefwinkligen Prismen (69°) auswachsen. Die Krystalle des Pyridinchloromercurats haben starke negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel von 10°. Durch Erwärmen in der Mutterlauge werden sie schnell gelöst; nach dem Erkalten bilden sich wieder gute Krystalle. — Wird eine Lösung von Pyridin in verdünnter Salzsäure mit Mercurichlorid und Natriumjodid versetzt, so fällt ein weiſser pulveriger Niederschlag von Pyridinjodomercurat. Bei Gegenwart von freier Salzsäure kann derselbe durch Erwärmen in Lösung gebracht werden und krystallisiert dann während des Erkaltens in feinen Nadeln. Mit Cadmiumjodid erhält man aus sauren Lösungen von Pyridin farblose Nadeln von 400—500 μ. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion läſst viel zu wünschen übrig.

e. Kaliumwismutjodid giebt mit sauren Lösungen von Pyridin eine empfindliche und recht charakteristische Reaktion, welche gute Dienste leisten kann, um Pyridinbasen von Ammoniak und den Basen der Anilingruppe zu unterscheiden und zu trennen. Das Reagens wird bereitet durch Eintragen einer Lösung von basischem Wismutnitrat in verdünnter Salzsäure in eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid.

Wird die dunkelgelbe Lösung durch Verdünnen mit Wasser getrübt, so mufs mehr Kaliumjodid zugesetzt werden. Aus heifsen schwach angesäuerten Lösungen von Pyridin erhält man mit diesem Reagens sechsseitige orangegelbe schwach polarisierende Täfelchen (15 μ) und spärliche orangerote Nadeln (100 μ). In kalten Lösungen entsteht durch ein Übermafs des Reagens ein flockiger Niederschlag in einer gelben Flüssigkeit. Durch Erwärmen erhält man eine dunkelgelbe Lösung und aus dieser krystallisieren bei dem Erkalten rote Nadeln (50—100 μ) und einzelne sechsseitige Täfelchen.

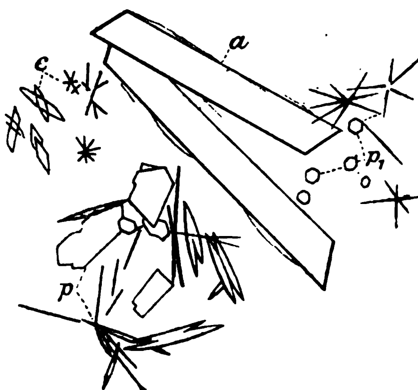


Fig. 21. Pyridin (p), Chinolin (c), Anilin (a). Fällung mit Kaliumwismutjodid. Bei p, Pyridin im Übermass. 130:1.

In Lösungen von Ammoniaksalzen bringt eine Lösung von Kaliumwismutjodid keine Veränderung hervor; in sauren Lösungen von Anilin kann es die Entstehung von breiten orangegelben Prismen (400 μ) bewirken, jedoch nur dann, wenn die Lösungen konzentriert sind. Die Krystalle sind ungleich löslicher und zehnmal so grofs als die Nadeln des Pyridinjodobismutits.

f. Jodlösung färbt Lösungen von Pyridin in verdünnter Salzsäure gelblichgrün, sehr bald entsteht eine bräunliche Trübung und in dieser bilden sich braune dichroitische Blättchen, zu sternförmigen Gruppen verwachsen, wie Krystallblättchen von Morphintrijodid. Man kann Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd anwenden, oder wenn ein schneller Verlauf gewünscht wird, Kaliumjodid und Kaliumnitrit, das letztere mit Vorsicht, in sehr kleinen Anteilen zuzusetzen, weil ein Übermafs von frei gemachtem Jod die Krystallbildung verhindert und grünliche Flocken hervorbringt. Sauerstoffsalze des Pyridins eignen sich besser für diese Reaktion als das Chlorhydrat. In Lösungen des Oxalats bringt Jod sogleich braune Trübung hervor; auf Zusatz von

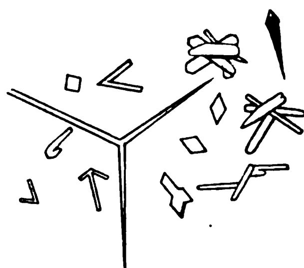


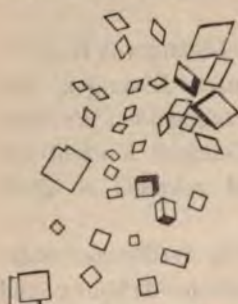
Fig. 22. Pyridin, Jodid. 60:1.

Essigsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung und in dieser bilden sich nach kurzer Zeit dichroitische Blättchen und Sterne (150 μ). Die Achsenfarbe derselben ist gelb, die Basisfarbe rotbraun. Aus warmen Lösungen kann man scharf ausgebildete Rauten und lange Stäbe (600 μ) erhalten. Diese Reaktion unterscheidet das Pyridin von Ammoniak, Anilin und von Pikolin und Collidin. —

15. Chinolin, C_9H_7N.

a. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von eigentümlichem aromatischem Geruch. Siedepunkt 240°, raucht nur wenig mit Salzsäure. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzen und in verdünnten Säuren. Aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren fällen Alkalien das Chinolin in Gestalt von Tröpfchen, welche durch reichlichen Zusatz von Wasser gelöst werden, und durch Einengen wieder zum Vorschein kommen.[1])

b. Kaliumferrocyanid bringt in sauren Lösungen von Chinolin, auch bei starker Verdünnung derselben, einen hellgelben Niederschlag hervor. In kalten und weniger verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag zuerst pulverig, erst nach etwa zwei Minuten und in einiger Entfernung von dem Reagens sieht man ihn krystallinisch werden. Besser ist es, einer heifsen, ziemlich viel freie Salzsäure enthaltenden Lösung ein Übermafs des Reagens in fester Form zuzusetzen. Man erhält alsdann gut ausgebildete gelbe Rauten (50—80 μ) mit einem spitzen Winkel von 70° und schiefwinklige, stark polarisierende gelbe Stäbchen mit Auslöschungswinkeln zwischen 30 und 40°. Ein starker Zusatz von Salzsäure veranlasst die Entstehung von dickeren würfelähnlichen Kryställchen (50 μ).


Fig. 23. Chinolin, Fällung mit Kaliumferrocyanid. 60:1.

[1]) Isochinolin.

Bei niedriger Temperatur farblose Krystalle. Schmelzp. 20—23°, Siedepunkt 236—237°. Von starkem, an bittere Mandeln erinnerndem Geruch. Fast unlöslich in Wasser, leichtlöslich in verdünnten Säuren. Die schwach angesäuerte Lösung des Chlorhydrats wird durch dieselben Reagentien gefällt, wie eine Lösung von Chinolin, die Niederschläge zeigen aber starke Abweichungen in Form und Gröfse.

Kaliumferrocyanid wirkt in Lösungen von Isochinolin langsam und anhaltend, es entstehen monokline Prismen und sechsseitige Tafeln (30—50 μ),

c. Das Chloroplatinat des Chinolins ist ungleich weniger löslich als die entsprechende Pyridinverbindung, so daſs Platinichlorid auch in ziemlich verdünnten Lösungen von Chinolin schnell einen feinkrystallinischen Niederschlag hervorbringt. Das Chinolinchloroplatinat krystallisiert in dünnen Nadeln (100—200 μ), die in ähnlicher Weise wie die Stäbchen des Brucinchloroplatinats zu Bündeln und Garben (300—400 μ) verwachsen. Das Jodoplatinat ist auſserordentlich schwer löslich; nur aus sehr verdünnten Lösungen und nach langem Warten erhält man meſsbare Körner (3 μ), ohne erkennbare Krystallform.

d. Mercurichlorid bewirkt in Lösungen von Chinolin, welche freie Salzsäure enthalten, reichliche Ausscheidung von farblosen Nadeln (300 μ), welche nicht zu Bündeln oder Sternen verwachsen. Sie sind schwer durch Erwärmen der Flüssigkeit in Lösung zu bringen und kommen im Laufe des Erkaltens schnell wieder zum Vorschein. Auch die dünnsten Nädelchen polarisieren lebhaft, ihre Doppelbrechung ist negativ, der Auslöschungswinkel ist 8°. Die geringe Löslichkeit, die Krystallisationsfähigkeit und das isolierte Auftreten ihrer Krystalle machen diese Verbindung sehr geeignet zum Aufsuchen von Chinolin in nicht allzu verdünnten Lösungen. Das Jodomercurat des Chinolins ist ein weiſsliches Pulver, durch Erwärmen der Flüssigkeit schwer in



Fig. 24. c Chinolin, p Pyridin, Chloromercurat. 60 : 1.

welche in schiefer Richtung durch fadenförmige Auswüchse zu langen Prismen umgebildet werden, und dabei sehr auffallende Übergangsformen annehmen. Sehr abweichend von Chinolin.

Platinichlorid fällt sogleich schön ausgebildete schiefwinklige Tafeln (80—100 μ), bräulichgelb, stark polarisierend.

Mercurichlorid liefert lange Nadeln (400—500 μ), welche in derselben Weise an die Körner des Reagens ansetzen wie die Nadeln des Pyridinchloromercurats.

Das Bromoaurat, mittelst Goldchlorid und Natriumbromid dargestellt, bildet Stäbchen und Nadeln (50 μ), kaum halb so groſs als die Nadeln der Chinolinverbindung.

Lösung zu bringen. Es ist nicht gelungen, diese Verbindung in krystallisiertem Zustand zu erhalten.

Cadmiumjodid bringt in sauren Lösungen von Chinolin einen amorphen Niederschlag (kleine Tröpfchen) hervor, schwer löslich und schwierig in nadelförmige Kryställchen umzuwandeln.

e. Kaliumwismutjodid fällt aus heifsen Lösungen von Chinolin in verdünnter Salzsäure rote Körner und Stäbchen (5—6 μ, Fig. 21, 14, e) und vereinzelte längere Nadeln (30—50 μ). Aus kalten Lösungen erhält man mit einem Übermafs des Reagens einen flockigen Niederschlag, welcher sich bei dem Erwärmen zu gelben Tropfen zusammenzieht, worin allmählich orangefarbene Prismen (50—100 μ) entstehen.

f. Auch die Jod-Additionsprodukte des Chinolins zeichnen sich im Vergleich zu denen des Pyridins und seiner Homologen durch geringe Löslichkeit aus. Sie sind schwer zum Krystallisieren zu bringen und ihre Krystalle bleiben klein. Lösungen von Chinolin in verdünnter Salzsäure werden durch Kaliumjodid und Kaliumnitrit (letzteres sparsam zuzusetzen) rotbraun und stark getrübt. Nach geraumer Zeit entstehen einzelne braune Nädelchen. Etwas leichter erfolgt die Umbildung des amorphen Jodids zu Krystallen, wenn statt des Chinolinchlorhydrats das Acetat gewählt, und der Lösung viel Essigsäure zugesetzt wird. Es entstehen alsdann sternförmig verwachsene braune Nädelchen (30—50 μ), doch bleibt immer zwischen denselben eine rotbraune Trübe.

16. Alkylierte Derivate des Pyridins und Chinolins. (Pikolin, Collidin, Lepidin.) Mikrochemische Unterscheidung der Homologen des Pyridins ist mit den zu Gebote stehenden Reaktionen nur zum kleinsten Teil auszuführen, und Trennung derselben mufs vorläufig ganz aufser acht gelassen werden.

a. Gegen Kaliumferrocyanid zeigen die Pikoline ein ähnliches Verhalten wie Pyridin, jedoch sind ihre Ferrocyanverbindungen leichter löslich. Der Unterschied in Löslichkeit erreicht den höchsten Grad bei β-Collidin, dessen salzsaure, mit Kaliumferrocyanid versetzte Lösung erst bei weit getriebener Konzentration Krystalle absetzt, dünne Rauten von mehreren Millimetern, mit einem spitzen Winkel von 80—82°. Lepidin verhält sich wie Chinolin, die Kryställchen sind etwas kleiner und dunkler gefärbt.

b. Gegen Platinichlorid verhält α-Pikolin sich wie Pyridin.

Die Chloroplatinate der anderen Homologen sind löslicher; sie bilden lange monokline Spieſse und säbelförmig gekrümmte Blättchen. Eine ähnliche Gruppierung macht sich unter den Jodoplatinaten geltend. Zuerst wird α-Pikolin gefällt. Es liefert Krystallgebilde, welche denen des Pyridinjodoplatinats sehr ähnlich sehen, doch geht der Krystallbildung eine ziemlich starke Trübung vorher. Die Fällung von β-Pikolin erfolgt langsamer. Zuerst entstehen schwarze Körner, an diese setzen sich gerade und krumme Nadeln (30—120 μ) an, Krystallgruppen bildend, welche etwa halb so groſs sind, wie die des Jodoplatinats von α-Pikolin. Die Jodoplatinate der Kollidine erscheinen als kurze dicke Prismen. Aldehyd-Kollidin giebt zunächst eine dichte feinfaserige blaugraue Trübung, welche allmählich schiefwinkligen Prismen (120—180 μ), mit einem spitzen Winkel von 38° Platz macht. Von β-Kollidin erhält man kleinere, zum gröſseren Teil rechtwinklige Prismen (30—60 μ). Die Krystallbildung verläuft langsam, geraume Zeit behält die Flüssigkeit eine dunkelbraunrote Farbe.



Fig. 25. a, b, α und β-Pikolin; c, d, Aldehydkollidin und β-Kollidin. Jodoplatinate. 60:1.

c. Mercurichlorid liefert einige schätzbare Anhaltspunkte für die Unterscheidung von Pyridinbasen. Das Chloromercurat von α-Pikolin krystallisiert kurz nach dem Pyridinchloromercurat, zeigt dabei aber ein abweichendes Verhalten. Die Krystalle setzen sich nicht an die Körner von Mercurichlorid; es sind freiliegende monokline Prismen (50 μ), klar und farblos, durch ihre Form und scharfe Ausbildung an Krystalle von Kaliumbioxalat erinnernd. β-Pikolin schlieſst sich durch die Form seines Chloromercurats dem Pyridin an, doch sind die Spieſse der Pikolinverbindung länger und breiter, zu Büscheln von 2—3 mm Länge gruppiert und überdies leicht löslich. Auslöschungswinkel 25°. Die Chloromercurate der Kollidine sind so leicht löslich, daſs nur bei weit getriebener Konzentration Krystalle entstehen, lange, optisch negative Prismen. Lepidin bildet ein Chloromercurat, welches ebenso leicht und schön krystallisiert wie

die entsprechende Chinolinverbindung. Die Nadeln sind etwas kürzer, bieten aber keine unterscheidenden Kennzeichen.

d. Sehr schätzenswerte Reaktionen sind mittelst Goldchlorid und Natriumbromid zu erhalten. Das Bromoaurat von Pyridin bildet schiefwinklige breite Prismen und Tafeln (100—150 μ), mit starkem Dichroismus (blafsgelb und rotbraun); das Bromoaurat von α-Pikolin Kreuze (50 bis 70 μ) mit gezähnten Armen, schwach dichroitisch; das Bromoaurat von β-Pikolin ist schwer löslich, es bildet kleine Rauten (20–30 μ) und doppelt gegabelte Zwillinge, ohne Dichroismus; β-Kollidin liefert dünne Stäbchen und Nadeln (200 μ), von mittelstarkem Dichroismus, etwas später als das Bromoaurat von Pyridin krystallisierend. Von Piperidin erhält man kleine Kreuze (8—20 μ), von Nikotin gröfsere Kreuze und Vierecke (40 μ), beschrieben und abgebildet unter 27, e. Die Bromoaurate von Chinolin, Lepidin, Isochinolin krystallisieren als dünne Stäbchen und Nadeln, die beiden ersten 100—150 μ, die Nadeln des Bromoaurats von Isochinolin kaum 50 μ messend.

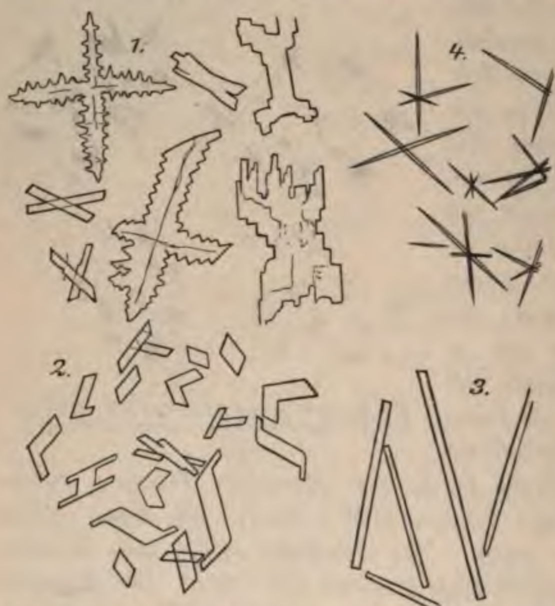


Fig. 25b. Bromoaurate, 1. α-Pikolin, 2. β-Pikolin, 3. β-Kollidin, 4. Lepidin. 130:1.

e. Mit Kaliumwismutjodid und mit Jodlösung ist für die Unterscheidung alkylierter Pyridinderivate wenig zu erreichen. Kaliumwismutjodid giebt mit α-Pikolin rote Flocken, welche sich langsam und nur zum kleineren Teil in kurze Nadeln verwandeln. Von β-Pikolin und von β-Collidin erhält man lange rubinrote Nadeln und quadratische Täfelchen. — Jodlösung bringt in Lösungen der alkylierten Basen dichtere und dunkler gefärbte Niederschläge hervor, als in Lösungen

von Pyridin. Sie ziehen sich zu öligen Tropfen zusammen, welche wenig Neigung haben zu krystallisieren.

17. Unterscheidung und Trennung von Pyridin, Chinolin und homologen Basen. Wenn nach dem Vorhergehenden die Unterscheidung der Homologen des Pyridins und Chinolins als eine mifsliche Aufgabe bezeichnet werden mufs, so läfst sich andererseits mit den gebotenen Reaktionen die Unterscheidung und angenäherte Trennung der Pyridinbasen von den Basen der Chinolingruppe an recht kleinen Mengen von Substanz ausführen.

a. Will man die Pyridinbasen als krystallisierte Verbindungen abscheiden, so ist die Fällung mit Platinichlorid und Natriumjodid (14, c) angezeigt. Man hat in diesem Fall starke Verdünnung zu vermeiden, um zunächst mittelst Platinichlorid den gröfsten Teil der Chinolinbasen als Chloroplatinate abscheiden zu können. Was davon in Lösung bleibt, wird nach Zusatz von Natriumjodid als pulveriges Jodoplatinat niedergeschlagen, meistens in so geringer Menge, dafs es die Wahrnehmung der später entstehenden Krystalle von Jodoplatinaten der Pyridinbasen nicht beeinträchtigt. Sollte dies doch einmal der Fall sein, so bringe man bereits abgeschiedene Krystalle durch gelindes Erwärmen in Lösung, ziehe die rote Flüssigkeit von dem pulverigen Niederschlage ab und lasse die Krystallisation an einer anderen Stelle des Objektträgers vor sich gehen.

b. Hat man vor allem die Chinolinbasen im Auge, so arbeite man in stark verdünnter Lösung mit Kaliumferrocyanid (14, b, 15, b) oder mit Mercurichlorid (14, d, 15, d), welches letztere weit gröfsere, schön ausgebildete Krystalle hervorbringt und für weitere Prüfung der abgeschiedenen Basen leicht mittelst Schwefelwasserstoff entfernt werden kann. Durch behutsames Einengen der Mutterlaugen können die Verbindungen der Pyridinbasen in recht charakteristischen Krystallen erhalten werden (14, d, 16, c), doch ist hierbei zu bemerken, dafs mehrere dieser Verbindungen so leicht löslich sind, dafs sie in kleinen Substanzmengen der Wahrnehmung entgehen können. Hier sind die unter 16 d beschriebenen Bromoaurate am Platz.

18. Oxychinolin, $C_9H_6(OH)N$.

a. Fadenförmige Krystalle, meist zu weifsen oder blafs gelblichen faserigen Massen verfilzt, welche an Asbest erinnern. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich bei Siedhitze, aus der erkaltenden Lösung krystallisierend. In Benzen und in verdünnten Säuren lösen

beträchtliches Übermafs von Natriumjodid, welches den Zweck hat, die Ausscheidung von Platinijodid zu verhüten. Auch ist es zweckmäfsig, weniger verdünnte Lösungen vor dem Zufügen von Platinichlorid zu erwärmen. Durch nachträgliches Erwärmen in der Mutterlauge lösen die Krystalle sich mit rosenroter bis bräunlichroter Farbe; derartige Lösungen können recht lange in übersättigtem Zustande bleiben. Im allgemeinen ist Umkrystallisieren der Ausbildung der Krystalle nicht förderlich. Aus stark verdünnten Lösungen krystallisieren grade Stäbchen, H-förmig, X-förmig und zu Sternen (80—150 μ) verwachsen, oft durch kurze seitliche Ansätze gefiedert. Aus weniger verdünnten Lösungen erhält man vorwiegend gekrümmte Spiefse (bis 500 μ), flügelförmig verwachsen und oft schiefwinklig gefiedert. Die Krystallbildung erfolgt ziemlich schnell und ohne vorhergehende Trübung. Die Pikoline und Collidine zeigen abweichendes Verhalten.

d. Mercurichlorid bewirkt in nicht allzu verdünnten Lösungen von Pyridin, welche ein wenig freie Salzsäure enthalten, eine schöne Krystallisation, die zur Unterscheidung des Pyridins von den nächst verwandten Basen benutzt werden kann. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so setzen sich an die hinein gebrachten Körnchen von Mercurichlorid lange farblose Nadeln (400—600 μ) an, welche zu schiefwinkligen Prismen (69°) auswachsen. Die Krystalle des Pyridinchloromercurats haben starke negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel von 10°. Durch Erwärmen in der Mutterlauge werden sie schnell gelöst; nach dem Erkalten bilden sich wieder gute Krystalle. — Wird eine Lösung von Pyridin in verdünnter Salzsäure mit Mercurichlorid und Natriumjodid versetzt, so fällt ein weifser pulveriger Niederschlag von Pyridinjodomercurat. Bei Gegenwart von freier Salzsäure kann derselbe durch Erwärmen in Lösung gebracht werden und krystallisiert dann während des Erkaltens in feinen Nadeln. Mit Cadmiumjodid erhält man aus sauren Lösungen von Pyridin farblose Nadeln von 400—500 μ. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion läfst viel zu wünschen übrig.

e. Kaliumwismutjodid giebt mit sauren Lösungen von Pyridin eine empfindliche und recht charakteristische Reaktion, welche gute Dienste leisten kann, um Pyridinbasen von Ammoniak und den Basen der Anilingruppe zu unterscheiden und zu trennen. Das Reagens wird bereitet durch Eintragen einer Lösung von basischem Wismutnitrat in verdünnter Salzsäure in eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid.

Wird die dunkelgelbe Lösung durch Verdünnen mit Wasser getrübt, so mufs mehr Kaliumjodid zugesetzt werden. Aus heifsen schwach angesäuerten Lösungen von Pyridin erhält man mit diesem Reagens sechsseitige orangegelbe schwach polarisierende Täfelchen (15 μ) und spärliche orangerote Nadeln (100 μ). In kalten Lösungen entsteht durch ein Übermafs des Reagens ein flockiger Niederschlag in einer gelben Flüssigkeit. Durch Erwärmen erhält man eine dunkelgelbe Lösung und aus dieser krystallisieren bei dem Erkalten rote Nadeln (50—100 μ) und einzelne sechsseitige Täfelchen.



Fig. 21. Pyridin (p), Chinolin (c), Anilin (a). Fällung mit Kaliumwismutjodid. Bei p, Pyridin im Übermass. 130 : 1.

In Lösungen von Ammoniaksalzen bringt eine Lösung von Kaliumwismutjodid keine Veränderung hervor; in sauren Lösungen von Anilin kann es die Entstehung von breiten orangegelben Prismen (400 μ) bewirken, jedoch nur dann, wenn die Lösungen konzentriert sind. Die Krystalle sind ungleich löslicher und zehnmal so grofs als die Nadeln des Pyridinjodobismutits.

f. Jodlösung färbt Lösungen von Pyridin in verdünnter Salzsäure gelblichgrün, sehr bald entsteht eine bräunliche Trübung und in dieser bilden sich braune dichroitische Blättchen, zu sternförmigen Gruppen verwachsen, wie Krystallblättchen von Morphintrijodid. Man kann Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd anwenden, oder wenn ein schneller Verlauf gewünscht wird, Kaliumjodid und Kaliumnitrit, das letztere mit Vorsicht, in sehr kleinen Anteilen zuzusetzen, weil ein Übermafs von frei gemachtem Jod die Krystallbildung verhindert und grünliche Flocken hervorbringt. Sauerstoffsalze des Pyridins eignen sich besser für diese Reaktion als das Chlorhydrat. In Lösungen des Oxalats bringt Jod sogleich braune Trübung hervor; auf Zusatz von

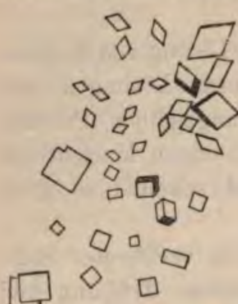

Fig. 22. Pyridin, Jodid. 60 : 1.

Essigsäure entsteht eine gelbgrüne Lösung und in dieser bilden sich nach kurzer Zeit dichroitische Blättchen und Sterne (150 μ). Die Achsenfarbe derselben ist gelb, die Basisfarbe rotbraun. Aus warmen Lösungen kann man scharf ausgebildete Rauten und lange Stäbe (600 μ) erhalten. Diese Reaktion unterscheidet das Pyridin von Ammoniak, Anilin und von Pikolin und Collidin. —

15. Chinolin, C_9H_7N.

a. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von eigentümlichem aromatischem Geruch. Siedepunkt 240°, raucht nur wenig mit Salzsäure. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzen und in verdünnten Säuren. Aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren fällen Alkalien das Chinolin in Gestalt von Tröpfchen, welche durch reichlichen Zusatz von Wasser gelöst werden, und durch Einengen wieder zum Vorschein kommen.[1])

b. Kaliumferrocyanid bringt in sauren Lösungen von Chinolin, auch bei starker Verdünnung derselben, einen hellgelben Niederschlag hervor. In kalten und weniger verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag zuerst pulverig, erst nach etwa zwei Minuten und in einiger Entfernung von dem Reagens sieht man ihn krystallinisch werden. Besser ist es, einer heifsen, ziemlich viel freie Salzsäure enthaltenden Lösung ein Übermafs des Reagens in fester Form zuzusetzen. Man erhält alsdann gut ausgebildete gelbe Rauten (50—80 μ) mit einem spitzen Winkel von 70° und schiefwinklige, stark polarisierende gelbe Stäbchen mit Auslöschungswinkeln zwischen 30 und 40°. Ein starker Zusatz von Salzsäure veranlasst die Entstehung von dickeren würfelähnlichen Kryställchen (50 μ).


Fig. 23. Chinolin, Fällung mit Kaliumferrocyanid. 60:1.

[1]) Isochinolin.

Bei niedriger Temperatur farblose Krystalle. Schmelzp. 20—23°, Siedepunkt 236—237°. Von starkem, an bittere Mandeln erinnerndem Geruch. Fast unlöslich in Wasser, leichtlöslich in verdünnten Säuren. Die schwach angesäuerte Lösung des Chlorhydrats wird durch dieselben Reagentien gefällt, wie eine Lösung von Chinolin, die Niederschläge zeigen aber starke Abweichungen in Form und Gröfse.

Kaliumferrocyanid wirkt in Lösungen von Isochinolin langsam und anhaltend, es entstehen monokline Prismen und sechsseitige Tafeln (30—50 μ).

c. Das Chloroplatinat des Chinolins ist ungleich weniger löslich als die entsprechende Pyridinverbindung, so daſs Platinichlorid auch in ziemlich verdünnten Lösungen von Chinolin schnell einen feinkrystallinischen Niederschlag hervorbringt. Das Chinolinchloroplatinat krystallisiert in dünnen Nadeln (100—200 μ), die in ähnlicher Weise wie die Stäbchen des Brucinchloroplatinats zu Bündeln und Garben (300—400 μ) verwachsen. Das Jodoplatinat ist auſserordentlich schwer löslich; nur aus sehr verdünnten Lösungen und nach langem Warten erhält man meſsbare Körner (3 μ), ohne erkennbare Krystallform.

d. Mercurichlorid bewirkt in Lösungen von Chinolin, welche freie Salzsäure enthalten, reichliche Ausscheidung von farblosen Nadeln (300 μ), welche nicht zu Bündeln oder Sternen verwachsen. Sie sind schwer durch Erwärmen der Flüssigkeit in Lösung zu bringen und kommen im Laufe des Erkaltens schnell wieder zum Vorschein. Auch die dünnsten Nädelchen polarisieren lebhaft, ihre Doppelbrechung ist negativ, der Auslöschungswinkel ist 8°. Die geringe Löslichkeit, die Krystallisationsfähigkeit und das isolierte Auftreten ihrer Krystalle machen diese Verbindung sehr geeignet zum Aufsuchen von Chinolin in nicht allzu verdünnten Lösungen. Das Jodomercurat des Chinolins ist ein weiſsliches Pulver, durch Erwärmen der Flüssigkeit schwer in



Fig. 24. c Chinolin, p Pyridin, Chloromercurat. 60 : 1.

---

welche in schiefer Richtung durch fadenförmige Auswüchse zu langen Prismen umgebildet werden, und dabei sehr auffallende Übergangsformen annehmen. Sehr abweichend von Chinolin.

Platinichlorid fällt sogleich schön ausgebildete schiefwinklige Tafeln (80—100 μ), bräulichgelb, stark polarisierend.

Mercurichlorid liefert lange Nadeln (400—500 μ), welche in derselben Weise an die Körner des Reagens ansetzen wie die Nadeln des Pyridinchloromercurats.

Das Bromoaurat, mittelst Goldchlorid und Natriumbromid dargestellt, bildet Stäbchen und Nadeln (50 μ), kaum halb so groſs als die Nadeln der Chinolinverbindung.

Lösung zu bringen. Es ist nicht gelungen, diese Verbindung in krystallisiertem Zustand zu erhalten.

Cadmiumjodid bringt in sauren Lösungen von Chinolin einen amorphen Niederschlag (kleine Tröpfchen) hervor, schwer löslich und schwierig in nadelförmige Kryställchen umzuwandeln.

e. Kaliumwismutjodid fällt aus heifsen Lösungen von Chinolin in verdünnter Salzsäure rote Körner und Stäbchen (5—6 μ, Fig. 21, 14, e) und vereinzelte längere Nadeln (30—50 μ). Aus kalten Lösungen erhält man mit einem Übermafs des Reagens einen flockigen Niederschlag, welcher sich bei dem Erwärmen zu gelben Tropfen zusammenzieht, worin allmählich orangefarbene Prismen (50—100 μ) entstehen.

f. Auch die Jod-Additionsprodukte des Chinolins zeichnen sich im Vergleich zu denen des Pyridins und seiner Homologen durch geringe Löslichkeit aus. Sie sind schwer zum Krystallisieren zu bringen und ihre Krystalle bleiben klein. Lösungen von Chinolin in verdünnter Salzsäure werden durch Kaliumjodid und Kaliumnitrit (letzteres sparsam zuzusetzen) rotbraun und stark getrübt. Nach geraumer Zeit entstehen einzelne braune Nädelchen. Etwas leichter erfolgt die Umbildung des amorphen Jodids zu Krystallen, wenn statt des Chinolinchlorhydrats das Acetat gewählt, und der Lösung viel Essigsäure zugesetzt wird. Es entstehen alsdann sternförmig verwachsene braune Nädelchen (30—50 μ), doch bleibt immer zwischen denselben eine rotbraune Trübe.

16. Alkylierte Derivate des Pyridins und Chinolins. (Pikolin, Collidin, Lepidin.) Mikrochemische Unterscheidung der Homologen des Pyridins ist mit den zu Gebote stehenden Reaktionen nur zum kleinsten Teil auszuführen, und Trennung derselben mufs vorläufig ganz aufser acht gelassen werden.

a. Gegen Kaliumferrocyanid zeigen die Pikoline ein ähnliches Verhalten wie Pyridin, jedoch sind ihre Ferrocyanverbindungen leichter löslich. Der Unterschied in Löslichkeit erreicht den höchsten Grad bei β-Collidin, dessen salzsaure, mit Kaliumferrocyanid versetzte Lösung erst bei weit getriebener Konzentration Krystalle absetzt, dünne Rauten von mehreren Millimetern, mit einem spitzen Winkel von 80—82°. Lepidin verhält sich wie Chinolin, die Kryställchen sind etwas kleiner und dunkler gefärbt.

b. Gegen Platinichlorid verhält α-Pikolin sich wie Pyridin.

Die Chloroplatinate der anderen Homologen sind löslicher; sie bilden lange monokline Spiefse und säbelförmig gekrümmte Blättchen. Eine ähnliche Gruppierung macht sich unter den Jodoplatinaten geltend. Zuerst wird α-Pikolin gefällt. Es liefert Krystallgebilde, welche denen des Pyridinjodoplatinats sehr ähnlich sehen, doch geht der Krystallbildung eine ziemlich starke Trübung vorher. Die Fällung von β-Pikolin erfolgt langsamer. Zuerst entstehen schwarze Körner, an diese setzen sich gerade und krumme Nadeln (30—120 μ) an, Krystallgruppen bildend, welche etwa halb so grofs sind, wie die des Jodoplatinats von α-Pikolin. Die Jodoplatinate der Kollidine erscheinen als kurze dicke Prismen. Aldehyd-Kollidin giebt zunächst eine dichte feinfaserige blaugraue Trübung, welche allmählich schiefwinkligen Prismen (120—180 μ), mit einem spitzen Winkel von 38° Platz macht. Von β-Kollidin erhält man kleinere, zum gröfseren Teil rechtwinklige Prismen (30—60 μ). Die Krystallbildung verläuft langsam, geraume Zeit behält die Flüssigkeit eine dunkelbraunrote Farbe.



Fig. 25. a, b, α und β-Pikolin; c, d, Aldehydkollidin und β-Kollidin. Jodoplatinate. 60:1.

c. Mercurichlorid liefert einige schätzbare Anhaltspunkte für die Unterscheidung von Pyridinbasen. Das Chloromercurat von α-Pikolin krystallisiert kurz nach dem Pyridinchloromercurat, zeigt dabei aber ein abweichendes Verhalten. Die Krystalle setzen sich nicht an die Körner von Mercurichlorid; es sind freiliegende monokline Prismen (50 μ), klar und farblos, durch ihre Form und scharfe Ausbildung an Krystalle von Kaliumbioxalat erinnernd. β-Pikolin schliefst sich durch die Form seines Chloromercurats dem Pyridin an, doch sind die Spiefse der Pikolinverbindung länger und breiter, zu Büscheln von 2—3 mm Länge gruppiert und überdies leicht löslich. Auslöschungswinkel 25°. Die Chloromercurate der Kollidine sind so leicht löslich, dafs nur bei weit getriebener Konzentration Krystalle entstehen, lange, optisch negative Prismen. Lepidin bildet ein Chloromercurat, welches ebenso leicht und schön krystallisiert wie

die entsprechende Chinolinverbindung. Die Nadeln sind etwas kürzer, bieten aber keine unterscheidenden Kennzeichen.

d. Sehr schätzenswerte Reaktionen sind mittelst Goldchlorid und Natriumbromid zu erhalten. Das Bromoaurat von Pyridin bildet schiefwinklige breite Prismen und Tafeln (100—150 μ), mit starkem Dichroismus (blafsgelb und rotbraun); das Bromoaurat von α-Pikolin Kreuze (50 bis 70 μ) mit gezähnten Armen, schwach dichroitisch; das Bromoaurat von β-Pikolin ist schwer löslich, es bildet kleine Rauten (20–30 μ) und doppelt gegabelte Zwillinge, ohne Dichroismus; β-Kollidin liefert dünne Stäbchen und Nadeln (200 μ), von mittelstarkem Dichroismus, etwas später als das Bromoaurat von Pyridin krystallisierend. Von Piperidin erhält man kleine Kreuze (8—20 μ), von Nikotin gröfsere Kreuze und Vierecke (40 μ), beschrieben und abgebildet unter 27, e. Die Bromoaurate von Chinolin, Lepidin, Isochinolin krystallisieren als dünne Stäbchen und Nadeln, die beiden ersten 100—150 μ, die Nadeln des Bromoaurats von Isochinolin kaum 50 μ messend.

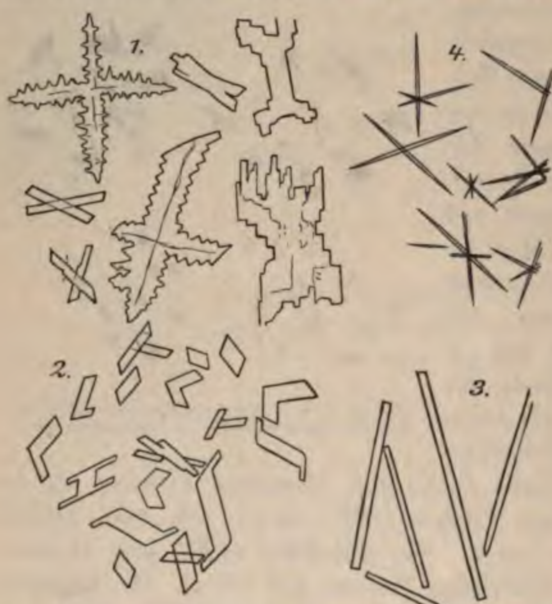


Fig. 25b. Bromoaurate, 1. α-Pikolin, 2. β-Pikolin, 3. β-Kollidin, 4. Lepidin. 130:1.

e. Mit Kaliumwismutjodid und mit Jodlösung ist für die Unterscheidung alkylierter Pyridinderivate wenig zu erreichen. Kaliumwismutjodid giebt mit α-Pikolin rote Flocken, welche sich langsam und nur zum kleineren Teil in kurze Nadeln verwandeln. Von β-Pikolin und von β-Collidin erhält man lange rubinrote Nadeln und quadratische Täfelchen. — Jodlösung bringt in Lösungen der alkylierten Basen dichtere und dunkler gefärbte Niederschläge hervor, als in Lösungen

von Pyridin. Sie ziehen sich zu öligen Tropfen zusammen, welche wenig Neigung haben zu krystallisieren.

17. Unterscheidung und Trennung von Pyridin, Chinolin und homologen Basen. Wenn nach dem Vorhergehenden die Unterscheidung der Homologen des Pyridins und Chinolins als eine mifsliche Aufgabe bezeichnet werden mufs, so läfst sich andererseits mit den gebotenen Reaktionen die Unterscheidung und angenäherte Trennung der Pyridinbasen von den Basen der Chinolingruppe an recht kleinen Mengen von Substanz ausführen.

a. Will man die Pyridinbasen als krystallisierte Verbindungen abscheiden, so ist die Fällung mit Platinichlorid und Natriumjodid (14, c) angezeigt. Man hat in diesem Fall starke Verdünnung zu vermeiden, um zunächst mittelst Platinichlorid den gröfsten Teil der Chinolinbasen als Chloroplatinate abscheiden zu können. Was davon in Lösung bleibt, wird nach Zusatz von Natriumjodid als pulveriges Jodoplatinat niedergeschlagen, meistens in so geringer Menge, dafs es die Wahrnehmung der später entstehenden Krystalle von Jodoplatinaten der Pyridinbasen nicht beeinträchtigt. Sollte dies doch einmal der Fall sein, so bringe man bereits abgeschiedene Krystalle durch gelindes Erwärmen in Lösung, ziehe die rote Flüssigkeit von dem pulverigen Niederschlage ab und lasse die Krystallisation an einer anderen Stelle des Objektträgers vor sich gehen.

b. Hat man vor allem die Chinolinbasen im Auge, so arbeite man in stark verdünnter Lösung mit Kaliumferrocyanid (14, b, 15, b) oder mit Mercurichlorid (14, d, 15, d), welches letztere weit gröfsere, schön ausgebildete Krystalle hervorbringt und für weitere Prüfung der abgeschiedenen Basen leicht mittelst Schwefelwasserstoff entfernt werden kann. Durch behutsames Einengen der Mutterlaugen können die Verbindungen der Pyridinbasen in recht charakteristischen Krystallen erhalten werden (14, d, 16, c), doch ist hierbei zu bemerken, dafs mehrere dieser Verbindungen so leicht löslich sind, dafs sie in kleinen Substanzmengen der Wahrnehmung entgehen können. Hier sind die unter 16 d beschriebenen Bromoaurate am Platz.

18. Oxychinolin, $C_9H_6(OH)N$.

a. Fadenförmige Krystalle, meist zu weifsen oder blafs gelblichen faserigen Massen verfilzt, welche an Asbest erinnern. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich bei Siedhitze, aus der erkaltenden Lösung krystallisierend. In Benzen und in verdünnten Säuren lösen

die Oxychinoline sich träge, am schnellsten und in gröfster Menge werden sie von Alkohol und von Lösungen der Alkalien aufgenommen. Aus alkalischen Lösungen werden sie durch Natriumbikarbonat, langsamer durch Ammoniumkarbonat abgeschieden, das leichter lösliche γ-Oxychinolin (Kynurin) in schiefwinkligen Prismen (300 μ), mit einem spitzen Winkel von 70°, α-Oxychinolin (Carbostyril) als Pinsel und Fächer von sehr dünnen haarförmigen Krystallen (600 μ).

b. Kaliumferrocyanid bringt in sauren Lösungen der Oxychinoline einen blafsgelben krystallinischen Niederschlag hervor In Lösungen von Carbostyril entstehen Linsen, bis 200 μ messend, optisch negativ, in der Richtung des gröfsten Durchmessers auslöschend, in Lösungen von Kynurin Stäbchen (60—100 μ), oft unter spitzem Winkel gekreuzt oder in Form eines H verwachsen. Mit einem grofsen Übermafs des Reagens entstehen gröfsere Quadrate, Rauten und Sechsecke (100—150 μ) einer leichter löslichen Verbindung.

c. Die Chloroplatinate der Oxychinoline sind für analytische Zwecke nicht geeignet. Besser ist es mit den Jodoplatinaten bestellt. Von Carbostyril erhält man in wässeriger Lösung keine brauchbaren Krystalle des Jodoplatinats, führt man aber die Reaktion in alkoholischer Lösung aus, wie dies für Acetanilid (4, e) vorgeschrieben ist, so gewinnt das Jodoplatinat ein sehr schönes und charakteristisches Ansehen. Statt unförmlicher schwarzer Körnchen erscheinen stark dichroitische dunkelrote Blättchen (100 bis 200 μ), zu schiefwinkligen Kreuzen verwachsen. Achsenfarbe indigoblau bis schwarzblau, Basisfarbe violettlichrot. Kynurin giebt schwarze Stäbchen (50—100 μ) und schwarze Kreuze, aus je zwei kleinen Rauten gebildet.

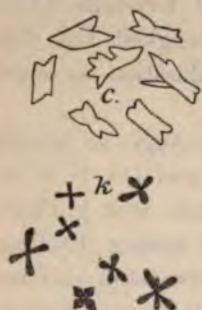


Fig. 26. c Carbostyril; k Kynurin. Jodoplatinate. 60:1.

19. Hydroderivate des Pyridins und Chinolins. Allgemeines Verhalten. Durch das Hinzutreten von Wasserstoffatomen wird in den Derivaten des Pyridins und noch mehr in Derivaten des Chinolins die Reaktionsfähigkeit gegen oxydierende und chlorierende Mittel gesteigert. Gegen Kaliumchromat und Schwefelsäure erweisen Piperidin ($C_5H_{11}N$) und Piperazin ($C_4H_{10}N_2$) sich recht widerstandsfähig, während Tetrahydrochinolin ($C_9H_{11}N$), Kairin ($C_9H_9.OH.NC_2H_5$),

Thallin ($C_9H_9.OCH_3.NH$) und Orexin ($C_8H_7.C_6H_5.N_2$) stark angegriffen werden.

Besonders hervorzuheben ist das Verhalten zu Tetrachlorchinon (Chloranil). In Benzen mit diesem Reagens zusammengebracht geben die Hydroderivate des Pyridins, Chinolins und Akridins grasgrüne oder blaugrüne Färbung, die meisten auch grüne Krystalle oder grünen flockigen Niederschlag. Pyridinderivate liefern im allgemeinen gröſsere und besser entwickelte Krystalle, Chinolinderivate geben amorphe oder doch äuſserst feinkrystallinische Produkte. Man darf nicht glauben, an dem Chloranil ein unfehlbares Reagens auf Hydroderivate von Pyridin und Chinolin zu besitzen, denn dasselbe giebt mit α-Naphtylamin ebenso schöne grüne Krystalle, wie mit Piperidin, wohl aber scheint es ein schätzenswertes Mittel, um in kürzester Frist auszumachen, ob eine Base der Pyridin-Chinolinreihe ein Hydroderivat ist oder nicht, und weiter auch noch, ob ein Hydroderivat von Pyridin oder von einer Pyridinkarbonsäure vorliegt. In diesem Sinn ist die Wirkung des Reagens weiter zu studieren und abzugrenzen. Beispielsweise zeigen Coniin, Atropin, Pilokarpin ähnliches Verhalten wie Piperidin, entsprechend ihrer Zusammensetzung als alkylierte Hydropyridine, während Kokaïn und Ekgonin als Hydroderivate einer Pyridinkarbonsäure die Reaktion nicht geben. Auch das Nikotin verweigert dieselbe, giebt aber grüne Färbung mit Benzen und Chloranil, wenn es vorher in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht wurde. Es bedarf diese Erscheinung, welche bei Narkotin wiederkehrt, näherer Untersuchung.

20. Piperidin (Hexahydropyridin), $C_5H_{11}N$.

a. Farblose, bei 106° siedende Flüssigkeit, nach Ammoniak und zugleich nach Pfeffer riechend. In Alkohol und auch in Wasser leicht löslich. Die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

b. Mit Platinichlorid giebt Piperidin in salzsaurer Lösung ein leichtlösliches Chloroplatinat, welches in langen Spieſsen krystallisiert. Wird Natriumjodid zugesetzt, so entsteht das viel weniger lösliche Jodoplatinat, welches zugleich durch Form und Farbe gut gekennzeichnet ist. Es tritt in zweierlei Form auf: als lange schwarze oder blaugraue Haare (500—2000 μ) und als rautenförmige und sechsseitige Blättchen (100—150 μ), in durchgehendem Licht blaugrau, in auffallendem Licht metallisch, bronzegelb. Die Flüssig-

keit wird nach dem Zusatz von Natriumjodid rot, dann entsteht eine feinkörnige Trübung und in dieser beginnt, oft erst nach mehreren Minuten, die Bildung der charakteristiischen blaugrauen Krystallblättchen.



Fig. 27. Piperidin, Jodoplatinat. 90:1.

c. Das Chloromercurat des Piperidins ist wie das Chloroplatinat leicht löslich, es krystallisiert in großen farblosen Rauten, mit diagonaler Auslöschung. Setzt man Natriumjodid zu, so erfolgt, auch in stark verdünnten Lösungen ein pulveriger hellgelber Niederschlag, welcher sehr bald krystallinisch wird. Erwärmen ist zu vermeiden, da es den Niederschlag zum Schmelzen bringt. Die Kryställchen des Piperidinjodomercurats sind sehr kleine spitzige Rauten (20 bis 30 μ), teils einzeln, teils unter spitzen Winkeln gekreuzt.

d. Jodlösung bringt in sauren Lösungen von Piperidin einen feinpulverigen braungelben Niederschlag hervor, worin langsam Nädelchen von 15 μ entstehen.

e. Tetrachlorchinon (Chloranil) färbt eine Lösung von Piperidin in Benzen gelblichgrün. In dem Maße wie das Lösungsmittel verdunstet, scheiden sich grüne prismatische Krystalle (300 bis 400 μ) einer in Benzen ziemlich schwer löslichen Verbindung von noch nicht ermittelter Zusammensetzung aus. Sie zeigen starken Dichroismus, Achsenfarbe grün, Basisfarbe blaß gelbbraun. Daneben finden sich Schwalbenschwanzzwillinge, oft in großer Zahl, mit umgekehrter Anordnung der Farben. An der Luft werden die Krystalle fleckig, doch dauert es mehrere Tage bis die grüne Farbe ganz verschwunden ist. Für diese Reaktion, welche an Schönheit, Schnelligkeit und Zuverlässigkeit[1]) alle vorher beschriebenen

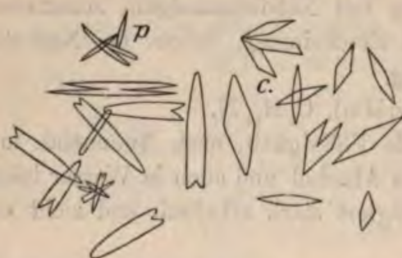


Fig. 28. p Piperidin; c Coniin; Reaktion mit Chloranil in Benzen. p 60:1, c 130:1.

[1]) Nur etwa noch mit Coniin zu verwechseln. S. § 26, d.

Reaktionen des Piperidins übertrifft, mufs die Base aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden und in Benzen gelöst werden. Je nach den Substanzen, welche das Piperidin begleiten, wird man die saure Lösung abdampfen und den nahezu trocknen Rückstand mit Ammoniak und Benzen mengen, oder man wird durch Destillation mit Alkali das Piperidin in wässerige Lösung und aus dieser in Benzen überführen. Auf etwas mehr oder weniger Benzen kommt es nicht an, weil dasselbe im Laufe des Versuches verdunstet, während die grüne Verbindung nur in geringem Mafse der Verflüchtigung unterworfen ist.

20, b. Piperazin (Diäthylendiimin), $C_4H_{10}N_2$, kann als Hexahydroderivat des Pyrazins $C_4H_4N_2$ betrachtet werden. Weifse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und bei Siedhitze sich schnell verflüchtigen. Siedepunkt 170°. Die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

b. Platinichlorid geht mit dem Chlorhydrat von Piperazin eine gut krystallisierende Verbindung ein, die weniger löslich ist als das Chloroplatinat des Piperidins. Immerhin ist es ratsam, die zu prüfende Lösung möglichst einzuengen, um davon dem Probetropfen zusetzen zu können, bis sich Krystallbildung einstellt. Auf diese Weise gewinnt man grofse charakteristische Krystalle (bis 200 μ), während nachträgliches Einengen der Probetropfen meistens zu undeutlich krystallisierenden Randkrusten führt. Gut ausgebildete Krystalle des Chloroplatinats von Piperazin stellen klare hellgelbe, nahezu quadratische Plättchen dar (100 μ). Bei genauerer Untersuchung findet man einen spitzen Winkel von 82°. Oft sind je vier Plättchen zu einem gröfseren Quadrat mit eingebuchteten Kanten verwachsen, auch finden sich Krystalle mit diagonalen Rippen, welche den Übergang zu rhombischen Pyramiden machen, und rechtwinklige Prismen, zweimal so lang wie breit. Znsatz von einem löslichen Bromid bringt keinen Vorteil, dagegen wird die Empfindlichkeit durch Natriumjodid in hohem Mafse vermehrt. Es bewirkt in der Mutterlauge des Chloroplatinats sogleich die Bildung schwarzer Kryställchen von Piperazinjodoplatinat, ohne vorhergehende Trübung. Zuerst entstehen dünne rechtwinklige Prismen (60—80 μ), später auch längere gebogene Nadeln, zu je zweien flügelähnlich verwachsen, wie bei dem Jodoplatinat von Pyridin.

c. Mit Mercurichlorid entstehen in Lösungen von Piperazin, welche freie Salzsäure enthalten, farblose Spiefse und Rauten (80 μ), jedoch nur dann, wenn die Lösungen ziemlich konzentriert sind. Natriumbromid erhöht die Empfindlichkeit und bewirkt, dafs vorherrschend rechtwinklige Prismen entstehen (60—200 μ). Mit dem Übergang zu Jodomercurat ist diese Reaktion nicht zu verbessern.

d. Jodlösung bringt keine Trübung hervor. Saure Lösungen von Piperazin werden durch dies Reagens grünlichgelb gefärbt und lassen gelbbraune Nädelchen (20 μ) fallen. Die Reaktion empfiehlt sich durch glatten und schnellen Verlauf, an ihre Empfindlichkeit darf man aber keine hohen Ansprüche machen. —

Coniin (Hexahydropropylpyridin) und Nikotin s. Alkaloïde.

21. Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$.

a. Farblose an der Luft sich bräunende Flüssigkeit. Siedepunkt 244°. In Wasser wenig löslich. Bildet mit den meisten Säuren leicht lösliche gut krystallisierende Salze, in deren Lösungen Kaliumbichromat einen lebhaft grün gefärbten flockigen Niederschlag hervorbringt.

b. Platinichlorid reagiert in Lösungen von Tetrahydrochinolin träge und mit geringer Empfindlichkeit. Das Chloroplatinat bildet gelbe Rauten (50°), die zu Stäben von 2—3 mm Länge aneinander gereiht sind, und in dünne haarförmige Fortsätze auslaufen. Mittelst des Jodoplatinats läfst sich schnellere und weit empfindlichere Reaktion gewinnen, indessen sind die kleinen würfelähnlichen schwarzen Kryställchen (10 μ) in keiner Weise charakteristisch.

c. Das Jodomercurat kann für eine empfindliche und charakteristische Reaktion benutzt werden. Mercurichlorid bringt nur in konzentrierten Lösungen von Tetrahydrochinolin in Salzsäure Krystalle hervor, wird aber noch ein wenig Natriumjodid zugesetzt, so entsteht auch in stark verdünnten Lösungen eine gelbliche Trübung, welche schnell krystallinisch wird, zumal nach gelindem Erwärmen. Es bilden sich weifse Stäbchen (20 μ), welche zu zweien und zu dreien unter Winkeln von 60° gekreuzt sind, so dafs zierliche sechsstrahlige Sternchen entstehen. Gleichzeitig ausgefallene Körnchen und Rauten von Mercurijodid sind in auffallendem Licht leicht an ihrer hochroten Farbe zu erkennen.

d. Jodlösung giebt in Lösungen von Tetrahydrochinolin keine brauchbare Reaktion. Es entsteht ein pulveriger Niederschlag von

dunkel okergelber Farbe, und nach langer Zeit bilden sich vereinzelte dunkelfarbige Nädelchen.

e. Tetrachlorchinon färbt Lösungen von Tetrahydrochinolin in Benzen grün, bei stärkerer Konzentration dunkel blaugrün, führt aber nur unter besonderen Bedingungen die Bildung grüner Krystalle herbei. Lösungen von Tetrahydrochinolin in Säuren sind mit Ammoniak und Benzen zu behandeln, wie es weiter oben für Lösungen von Piperidin angegeben ist. In dem Maſse wie das Benzen verdunstet, wird die Färbung dunkler und mehr in das Blau gehend. Hat man nicht zu viel Tetrachlorchinon zugefügt, so können hellgrüne krystallinische Aggregate entstehen; ist das Reagens im Übermaſs zugegen, so verblasst die dunkel blaugrüne Farbe nach einigen Minuten zu fahlem graulichem Violett und es entstehen farblose schiefwinklige Prismen. —[1])

22. Kairin (B_1-Oxy-N-äthyltetrahydrochinolin), $C_9H_9.OH.NC_2H_5$.

a. Weiſse Blättchen, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heiſsem Wasser, worin die Krystalle zu Tröpfchen schmelzen. Leicht löslich in verdünnten Säuren und auch in Lösungen der Alkalien. Alkalische Lösungen bräunen sich an der Luft, zumal bei wiederholtem Erwärmen; Ammoniumchlorid und Natriumbikarbonat bringen in demselben einen starken pulverigen Niederschlag hervor.

b. In einer Lösung der Base in Salzsäure bewirkt Ammoniak eine reichliche Krystallisation von farblosen quadratischen Täfelchen (30—50 μ) und rechtwinkligen Prismen (bis 600 μ). Für eine Lösung des Chlorhydrats (Kairin A des Handels) in Wasser genügt flüchtige Berührung mit Ammoniakdampf, um die Bildung von Krystallen



Fig. 29. Kairin, durch Ammoniak aus saurer Lösung geschieden. 60:1.

---

[1]) Alkylierte Hydrochinoline (Kairolin und analoge Verbindungen). Durch Reduktion von Chinolinjodmethylat mittelst Natriumamalgam entsteht Kairolin (N-Methyltetrahydrochinolin), durch Zusammenzubringen von Tetrahydrochinolin mit Bromäthyl erhält man das bromwasserstoffsaure Salz des homologen N-Aethyltetrahydrochinolins. Es zeigt gegen Oxydationsmittel ähnliches Verhalten wie das Kairin, färbt sich mit Salzsäure und ein wenig Kaliumbichromat dunkelgelb. Mercurichlorid bringt in der gelben Flüssigkeit purpurrote Färbung und violetten Niederschlag hervor.

zu veranlassen. Es entsteht ein weifser Anflug auf dem Probetropfen, und in diesem bilden sich sehr schnell die charakteristischen Täfelchen. Viele derselben zeigen diagonale Rippen und zwischen gekreuzten Nikols ein Polarisationskreuz. Die Auslöschung erfolgt in der Richtung dieser Rippen, dementsprechend haben die langen prismatischen Krystalle einen Auslöschungswinkel von 45°. Diese Reaktion ist sehr charakteristisch und verträgt starke Verdünnung.

c. Platinichlorid fällt Kairin träge und unvollständig. Auf Zusatz von Natriumjodid färbt die Flüssigkeit sich rot und bleibt geraume Zeit ungetrübt, allmählich erfolgt aber doch recht vollständige Fällung. Das Jodoplatinat bildet unregelmäfsige schwarze Körner und kleine Rauten und Linsen (20—30 μ).

d. Tetrachlorchinon, mit Kairin in Benzen zusammengebracht, giebt grasgrüne Flocken, unter günstigen Umständen moosähnlich verfilzte Nädelchen.

e. Oxydationsmittel (Kaliumbichromat, Ferrichlorid) bringen in sauren Lösungen von Kairin eine dunkel violette (mit Methyl-Kairin mehr braune) Färbung hervor. Setzt man noch Mercurichlorid hinzu und erwärmt gelinde, so scheiden sich am Rande dunkelrote Tropfen ab, die sich allmählich zu roten Krystallen umbilden. Am empfindlichsten und am zuverlässigsten fällt die Reaktion mit dem Jodomercurat aus. Man setze der Lösung von Kairin ein wenig Salzsäure zu, löse darin durch gelindes Erwärmen ein Körnchen Mercurichlorid, setze sehr wenig Natriumjodid und Kaliumbichromat oder Ferrichlorid zu und wende abermals gelinde Erwärmung an. Ein Zuviel an Oxydationsmittel und an Erwärmung führt zu einem mifsfarbigen, nicht krystallisierenden Niederschlage, während man bei richtigem Verfahren purpurrote oder schön violette Tropfen und nach kurzer Zeit schiefwinklige Prismen (100 μ) erhält, welche starken Dichroismus von blassem Orangerot zu dunklem Rotviolett zeigen. —

23. Thallin (Methoxytetrahydrochinolin, Tetrahydro-p-chinanisol), $C_9H_9 . OCH_3 . NH$.

a. Dicke weifse Prismen, bei gelindem Erwärmen schmelzend, bei 100° zu Tröpfchen sublimierend. Schmelzpunkt 42°, Siedepunkt 283°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in verdünnten Säuren. Aus den Lösungen in Säuren wird das Thallin durch Ammoniak in Gestalt von Tropfen abgeschieden, welche schwer krystallisieren. Das Thallin des Handels ist das Sulfat der Base.

b. Kaliumferrocyanid bringt nur in ziemlich konzentrierten Lösungen von Thallin Krystalle hervor, blafsgelbe kurze Prismen (60 μ), durch ein Doma zugeschärft, oft zu Drusen verwachsen.

c. Platinichlorid bewirkt eine schöne Krystallisation von reich gegliederten schiefwinkligen Kreuzen (500 μ), die Reaktion läfst aber an Empfindlichkeit zu wünschen übrig. Auf Zusatz von Natriumjodid erfolgt, auch in stark verdünnten Lösungen, ein schwarzer feinpulveriger Niederschlag.

d. Tetrachlorchinon zeigt ein ähnliches Verhalten, wie zu Tetrahydrochinolin. Die grüne Lösung in Benzen läfst bei dem Verdunsten farblose Stäbchen (60 μ) zurück.

e. Die besten Reaktionen erhält man in sauren Lösungen von Thallin mittelst Kaliumbichromat. In kleiner Menge bringt es lebhaft grüne Färbung hervor, welche nach einigen Minuten, schneller durch Erwärmen in unreines Violett übergeht. Im Übermafs angewendet, mit gleichzeitigem Zusatz von Natriumacetat, hat es ganz andere Wirkung. Das Grün kommt alsdann kaum zur Wahrnehmung, es wird sogleich durch eine rötlichgelbe Färbung verdrängt, wie sie konzentrierten Lösungen von Chromsäure eigen ist, und es krystallisieren orangerote krummstrahlige Rosetten und Büschel (200 μ), aus warmen Lösungen auch einzelne gut ausgebildete dünne Prismen (80—100 μ) mit starkem Dichroismus; Achsenfarbe blafsgelb, Basisfarbe feuerrot.

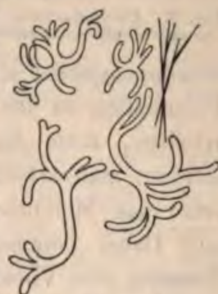


Fig. 30. Thallin, Bichromat. 130 : 1.

f. Läfst man auf eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Thallin Kaliumbichromat oder Ferrichlorid einwirken, wobei in nicht allzuverdünnten Lösungen eine grüne Färbung zum Vorschein kommt, und bringt hiernach einige Körnchen von Mercurichlorid hinzu, so breitet sich um diese eine hellgrüne Trübung aus, welche allmählich wieder verschwindet und dunkelfarbigen scharf zugespitzten Nadeln Platz macht. Diese Umwandlung kann durch flüchtiges Erwärmen beschleunigt werden, jedoch auf Kosten vollständiger Ausbildung der Krystalle, welche bei solcher Behandlung nicht über das Stadium nadelförmiger und fiederiger Gebilde (bis 1,5 mm) hinauskommen. Indessen sind auch diese durch ihre scharf umrissenen schlanken Formen und ihren merkwürdigen Pleochroismus zur Genüge

gekennzeichnet. Als Achsenfarbe zeigen sie blasses bräunliches Gelb, als Basisfarbe dunkles Grün oder Schwarz, dazwischen Schattierungen von Grün und Violett. Dabei zeigen viele der Krystallgebilde die ungewöhnliche Erscheinung, daſs der Farbenwechsel von dem Sinn der Drehung des Krystalles abhängt, daſs beispielsweise die Farbe von Blaſsgelb zu Grün übergeht, wenn man nach rechts dreht, dagegen zu Violett bei gleichgroſser Drehung nach links, so daſs während einer Drehung durch 360° vier Farben auftreten und ein achtmaliger Wechsel der Farbe wahrgenommen wird. Weitere Untersuchung hat zu der Annahme geführt, daſs diese merkwürdigen Gebilde aus zwei dichroitischen Lamellen zusammengesetzt sind, wodurch neben dem Dichroismus chromatische Polarisation in das Spiel kommt. Um gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, muſs die Krystallbildung nach Möglichkeit verlangsamt werden; man arbeite zu dem Ende bei gewöhnlicher Temperatur und setze das Mercurichlorid in fester Form und in kleinen Anteilen zu. Dabei kommen dann schiefwinklige Tafeln und sechsblättrige Rosetten zum Vorschein, die letzteren grasgrün, nicht dichroitisch und von hemiëdrischer Gliederung, so daſs diese Gebilde sich auf ein Rhomboëder zurückführen lassen, mit einem spitzen Flächenwinkel von 55°. — Die Reaktion versagt nur in sehr verdünnten Lösungen. Um sie auch in solchen herbeizuführen, nehme man nicht mehr Mercurichlorid als nötig und verteile in dem warmen Probetropfen eine sehr kleine Menge von Natriumjodid. Die Krystallgebilde, welche man von dem Jodomercurat erhält, sind recht klein (50 μ), doch zeigen sie bei 150—200facher Vergröſserung den Pleochroismus deutlich genug.



Fig. 31. Chloromercurat des Oxydationsprodukts von Thallin. 130:1.

24. Dihydro-Phenylchinazolin, $C_8H_7 . C_6H_5 . N_2$. Das Chlorhydrat desselben führt im Handel den Namen Orexin. Ammoniak scheidet aus der Lösung des Chlorhydrats in Wasser die Base in Gestalt von Tröpfchen ab.

a. Kaliumferrocyanid bringt in einer angesäuerten Lösung von Orexin einen starken blaſsgelben Niederschlag hervor, welcher sich bei dem Erwärmen auflöst und in Gestalt kleiner rechtwinklig

verästelter Kreuze und schwach polarisierender würfelähnlicher Kryställchen (20 μ) wieder ausfällt.

b. Platinichlorid reagiert in Lösungen von Orexin, die ein wenig freie Salzsäure enthalten, recht empfindlich. Es entsteht ein feinkrystallinischer Niederschlag, welcher sich in einer halben Minute zu zierlichen Garben von gelblichen Nadeln (100 μ) umwandelt. Durch Umkrystallisieren erhält man einzelne dickere Nadeln (60 μ) und unregelmäſsige Büschel.

c. Mercurichlorid reagiert weniger empfindlich, immerhin wird man damit meistens zum Ziel kommen, und durch die Gröſse und Schönheit der Krystallgebilde befriedigt sein. Das Bromomercurat und das Jodomercurat verträgt stärkere Verdünnung, jedoch haben diese Verbindungen eine Neigung in Tropfenform zu verharren, während das Chloromercurat schnell zu weiſsen gekrausten Rosetten von ansehnlicher Gröſse (800—1200 μ) krystallisiert. Will man die Empfindlichkeit steigern, so kann dies durch Zufügen von ein wenig Kaliumbichromat geschehen; man erhält alsdann ähnliche Gebilde von halber Gröſse und hellgelber Farbe.

d. Jodlösung bringt in einer angesäuerten Lösung von Orexin einen schweren rotbraunen Niederschlag hervor (von Kairin und Thallin erhält man gelbbraune feinpulverige Trübungen). Flüchtiges Erwärmen verwandelt ihn in ein Gewirr von kurzen Nadeln. Mit einem kleinen Übermaſs von Jodlösung entsteht ein weniger lösliches Jodid, welches in dickeren dunkelbraunen Prismen (20—30 μ) krystallisiert. Durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol sind auch diese Prismen leicht darzustellen, begleitet von kurzen Schwalbenschwanzzwillingen und schiefwinkligen Kreuzen. Durch die leichte Umwandlung des Jodadditionsproduktes zu prismatischen Kryställchen unterscheidet das Orexin sich von fast allen anderen Chinolinbasen (vgl. Hydrochinin und Cupreïn 56 und 62).

e. Kaliumbichromat bringt in Lösungen von Orexin keine Farbenänderung hervor, sondern sofern die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, oder eine groſse Menge freier Salzsäure enthalten, einen Niederschlag von gelben Tröpfchen, welcher sich zu zitrongelben schiefwinkligen Prismen umwandelt. Starke Säuren vermindern die Empfindlichkeit und verzögern auch das

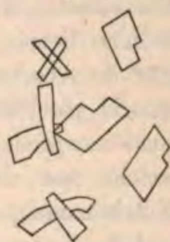


Fig. 32. Orexin, Bichromat. 60:1.

Krystallisieren. Ihr schädlicher Einfluſs wird durch Zusatz von Natriumkarbonat beseitigt; nötigenfalls wird ein hierbei entstandener flockiger Niederschlag durch ein Tröpfchen Essigsäure wieder in Lösung gebracht.

f. Tetrachlorchinon fällt aus einer Lösung der freien Base in Benzen grüne Flocken, aus einer Lösung in Alkohol grüne Nadeln (40 μ). Diese Reaktion steht hinter den vorher beschriebenen zurück.

Zweiter Abschnitt.

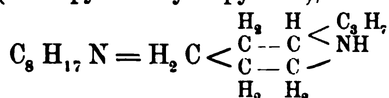
Natürliche Basen (Pflanzenalkaloïde).

25. Allgemeine Gesichtspunkte. Bei der Auswahl mikrochemischer Reaktionen für die Abscheidung und Erkennung von Alkaloiden ist in erster Reihe die Erwägung maſsgebend gewesen, daſs die charakteristischen Reaktionsprodukte dauerhafter Art sein müssen, so daſs sie als Vergleichsobjekte und Belegstücke beliebig lange bewahrt werden können, ohne dabei an Beweiskraft einzubüſsen, und in zweiter Reihe die Forderung, daſs aus den Reaktionsprodukten die Alkaloide sicher und ohne viele Umstände in einer für anderweitige mikrochemische Reaktionen geeigneten Form abzuscheiden sein müssen. Diese Auffassung führt zu einer eingreifenden Änderung der üblichen Methode. Zuerst wird man versuchen, durch Anwendung von Ammoniak, Alkalien und Alkalikarbonaten die Alkaloide aus Lösungen in verdünnten Säuren als erkennbare Kryställchen abzuscheiden und sie nach Form und optischen Eigenschaften der Kryställchen zu bestimmen. Für einzelne Alkaloide (Chinin, Strychnin, Berberin) können schwerlösliche Verbindungen mit Säuren in ähnlicher Weise benutzt werden. Für die Abscheidung als schwerlösliche Doppelsalze wird man Mercurichlorid vor Platinichlorid versuchen, weil Quecksilber leichter aus den Reaktionsprodukten fortzuschaffen ist als Platin. Aus Jodverbindungen, welche fast alle schwerlöslich sind, können die Alkaloide mittelst Natriumamalgam abgeschieden werden, jedoch nicht immer schnell, und in diesem Fall wird die Probe mit Alkalisalzen überladen, auch ist oft das in Lösung bleibende Natriumjodid für andere Reaktionen störend. Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure eignen

sich durch die ausnehmende Schwerlöslichkeit ihrer Verbindungen mit Alkaloiden sehr gut zur Abscheidung derselben aus stark verdünnten Lösungen; ihrer allgemeinen Anwendung steht der Übelstand im Wege, daſs bei der Zerlegung der komplexen Molybdate und Wolframiate Reduktion der Säuren auf Kosten der Alkaloide eintreten kann, welche dann für weitere Untersuchung untauglich werden. Aus demselben Grunde wird man Farbenreaktionen mit oxydierenden Mitteln, welche im gewöhnlichen Gange der Untersuchung obenan stehen, nur ausnahmsweise und an letzter Stelle benutzen. Hier macht sich die Verschiedenheit des gewöhnlichen und des mikrochemischen Verfahrens in schlagender Weise geltend. —

Flüchtige Alkaloide (Coniïn, Nikotin).

26. Coniïn (α-Propylhexahydropyridin),



a. Farblose Flüssigkeit, bei Zutritt der Luft sich bräunend, von starkem widerlichem Geruch. Siedepunkt 170°, mit Wasserdampf leicht überzudestillieren, bei Annäherung starker Salzsäure rauchend. Löslich in 90 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, weniger löslich in heiſsem Wasser. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch. Leicht löslich in Alkohol und in verdünnten Säuren. Alkalien und Alkalikarbonate bringen in Lösungen der Coniïnsalze milchige Trübung hervor, die sich allmählich zu Tröpfchen verdichtet. In Anbetracht der Löslichkeit des Coniïns müssen zu diesem Versuch ziemlich konzentrierte Lösungen verwendet werden.

b. Mit Platinichlorid giebt Coniïn-Chlorhydrat nur in konzentrierter Lösung wahrnehmbare Reaktion. Die Fällung besteht aus gelben Tröpfchen. Mit Platinichlorid und Natriumjodid erhält man eine rote Flüssigkeit und braunrote Trübung, welche durch Essigsäure zum Verschwinden gebracht wird. Aus heiſser Lösung scheiden sich am Rande der Probe schwärzliche rote Tropfen ab.

c. Mercurichlorid giebt eine weiſsliche Trübung, welche sich am Rande der Probe zu Tröpfchen verdichtet, welche auch durch ein Übermaſs von Mercurichlorid und Salzsäure nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Ebenso verhält sich Kaliumcadmiumjodid. Empfindlicher und für Erkennung von Coniïn brauchbar ist die Reaktion mit

Kaliumwismutjodid. Man löse basisches Wismutnitrat in verdünnter Salzsäure und füge so viel von einer konzentrierten Lösung von Kaliumjodid hinzu, dafs eine klare dunkelgelbe Flüssigkeit entsteht. Bringt man ein Tröpfchen von diesem Reagens zu überschüssiger Coniïnlösung, so entsteht ein mennigroter flockiger Niederschlag. Um eine krystallinische Fällung zu erzielen, mufs der umgekehrte Weg eingeschlagen werden. Man bringe Tröpfchen einer konzentrierten Lösung des Alkaloids in Wassertropfen, welche ein beträchtliches Übermafs des Reagens enthalten. Es bildet sich ein Häufchen eines dichten flockigen Niederschlages, welcher sogleich oder doch nach leichtem Erwärmen Krystallisation zeigt. Die Krystalle sind orangerote bis mennigrote Täfelchen (10—20 μ), mit spitzem Winkel von 43° und 55° 30'. Der Auslöschungswinkel weist ebenfalls zwei Werte auf: 35° und 26°. Ammoniumsalze geben mit dem Reagens keinen Niederschlag; Anilin liefert mit demselben grofse prismatische Krystalle, Pyridin Nadeln von 100 μ und sechsseitige Täfelchen von 15 μ (14 e, Fig. 21); Nikotin giebt dunkelrote, unvollkommen ausgebildete Krystallkörner (10—15 μ), aus stark verdünnten Lösungen können kleine Rauten und Stäbchen krystallisieren (Fig. 33, n).

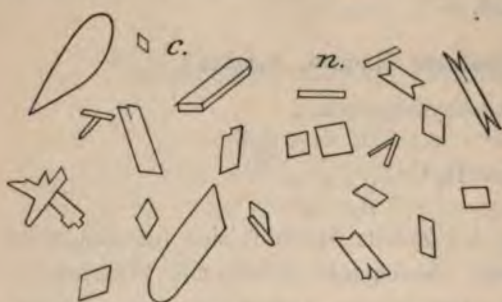


Fig. 33. c Coniïn, n Nikotin, Jodobismutit. Nikotin aus stark verdünnter Lösung abgeschieden. 130 : 1.

d. Die beste mikrochemische Reaktion auf Coniïn erhält man mittelst Tetrachlorchinon, in Benzen gelöst. Das Alkaloïd mufs hierfür in freiem Zustand anwesend sein. Aus wässerigen Destillaten wird es durch Schütteln mit Benzen gesammelt. Nachdem das Lösungsmittel bis auf einen Tropfen von mäfsigem Umfang verdunstet ist, füge man ein Kryställchen des Reagens hinzu, welches, wenn Coniïn in erheblicher Menge zugegen ist, sogleich eine grüne Färbung und nach einigen Sekunden grüne spitzige Rauten von 40—80 μ (Fig. 33, c) hervorbringt. Die Kryställchen zeigen starken Dichroismns, Achsenfarbe dunkelgrün, Basisfarbe gelbgrün. Diese Reaktion ermöglicht scharfe Unterscheidung des Coniïns von Nikotin und Pyridin, welche mit Tetrachlorchinon gelbe Färbung und keine

Krystalle geben. Ähnliche Reaktion mit Tetrachlorchinon ist nur bei α-Naphtylamin und bei Piperidin gefunden; mit einiger Aufmerksamkeit sind die hierbei entstehenden grünen Krystalle sehr wohl von den spitzen Rauten zu unterscheiden, welche Coniïn kennzeichnen. Von α-Naphtylamin erhält man dünne, zu schiefwinkligen Gittern verwachsene Prismen mit Dichroismus von Blaugrün zu Gelb, von Piperidin linsenförmige Krystalle, zu Pfeilspitzen verwachsen (Fig. 34, p), dabei doppelt so grofs wie die Rauten des Reaktionsprodukts von Coniïn.

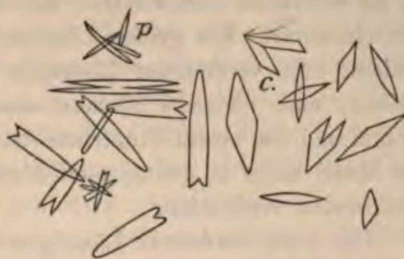


Fig. 34. Reaktionen mit Tetrachlorchinon. c Coniïn, p Piperidin. Vergr. c 130, p 60:1.

27. Nikotin, Hexahydrodipyridyl, $C_{10}H_{14}N_2$.

a. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, von scharfem betäubendem Geruch. Siedepunkt 240—242°, raucht bei Annäherung von konzentrierter Salzsäure, verflüchtigt sich rasch mit Wasserdampf. In Wasser leichter löslich als Coniïn, die Lösung reagiert alkalisch. Leicht löslich in Alkohol, Benzen, verdünnten Säuren. Aus Lösungen der Nikotinsalze scheiden Alkalien und Alkalikarbonate ölähnliche Tröpfchen ab, die nicht krystallisieren und auf Zusatz von Wasser verschwinden.

b. Platinichlorid bringt in nicht allzuverdünnten Lösungen kurze monokline Prismen (30—50 μ) von citrongelber Farbe hervor, welche oft nach Art der Krystalle von Kalium- und Ammoniumchlorplatinat zu je vier verwachsen sind. Sie könnten mit diesen verwechselt werden, um so mehr, da die Krystalle der Nikotinverbindung meistens nicht vollkommen ausgebildet sind, wenn sie nicht ziemlich stark polarisierten. Der Auslöschungswinkel konnte nur annähernd zu 15° bestimmt werden. Ein Übermafs von Platinichlorid und ein wenig freie Salzsäure befördern die Krystallbildung. Erwärmung der Probe oder Fällung aus heifser Lösung führt zu gelben, schwer und schlecht krystallisierenden Tröpfchen. Verdünnte Lösungen müssen zunächst konzentriert werden; Einengen nach dem Zusatz von Platinichlorid führt zur Bildung von Tröpfchen und von Krusten am Rande des Probetropfens.

Empfindlichere Reaktion erhält man mittelst des Bromo-

platinats, dessen Krystalle (28, Fig. 37, n) bis auf ihre dunkelorangerote Farbe denen des Chloroplatinats gleichen. Platinichlorid ist im Übermaſs anzuwenden, daneben ist ein wenig freie Salzsäure wünschenswert. Ein groſses Ubermaſs von Säure schadet der Empfindlichkeit. In verdünnten Lösungen kann die Krystallbildung ausbleiben; man versuche alsdann einen weiteren Zusatz von Natriumbromid und von einem Tröpfchen Alkohol. Helfen diese beschleunigenden Mittel nicht in genügendem Maſse, so lasse man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten.

Für stark verdünnte Lösungen greife man, wenn Einengen unstatthaft ist, zur Abscheidung des Nikotins als Jodoplatinat. Aus einigermaſsen konzentrierten Lösungen wird durch Platinichlorid und ein Übermaſs von Natriumjodid ein braunviolettes Pulver gefällt, aus heiſsen Lösungen ein braunviolettes, auf der rötlichen Flüssigkeit schwimmendes Netzwerk. Nur aus sehr verdünnten Lösungen erhält man erkennbare Krystalle, kleine Stäbchen und Spieſse (30 μ), oft unter stumpfem Winkel zu zweien und dreien verwachsen. Abgesehen von ihrer Kleinheit und Schwerlöslichkeit können sie mit Krystallen des Jodoplatinats von Pyridin verwechselt werden. Dennoch ist die Reaktion von Wert, um Nikotin neben Pyridin aufzufinden.

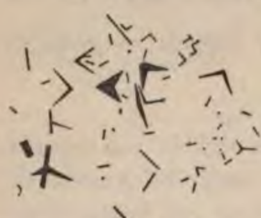


Fig. 35. Nikotin, Jodoplatinat. 130 : 1.

c. Mercurichlorid bringt in Lösungen von Nikotinsalzen starke Trübung hervor. Freie Salzsäure bewirkt Krystallisation zu rechtwinkligen Kreuzen (60 μ) und rechtwinklig gekreuzten Nadeln, später bilden sich auch kleine zackige Krystallgruppen und rechtwinklige Täfelchen (60—80 μ). Die Unterscheidung von gleichzeitig anwesendem Pyridin kann unsicher bleiben. Kaliumkadmiumjodid giebt einen feinkrystallinischen Niederschlag. Diese Reaktion ist recht empfindlich, die Nädelchen, welche man erhält, sind aber so klein, daſs sie für die mikrochemische Ermittelung des Alkaloids von geringem Wert sind.

d. Sehr empfindlich ist die Reaktion mit Kaliumwismutjodid. Verfährt man so, wie es unter 26, c für die Reaktion auf Conïin angegeben ist, so erfolgt sehr schnell Krystallisation des Nikotinjodobismutits, die Kryställchen sind aber so unvollkommen, daſs sie das Ansehen dunkelroter Körner und Klümpchen haben. Aus sehr ver-

dünnten Lösungen können sich nach einiger Zeit dunkelrote Rauten und Stäbchen abscheiden (Fig. 33, n).

e. Zu einer empfindlichen und zugleich charakteristischen Reaktion gelangt man durch Abscheidung des Nikotins als Bromoaurat. Goldchlorid fällt aus nicht allzuverdünnten angesäuerten Lösungen von Nikotinchlorhydrat das Chloroaurat in fächerförmigen und besenähnlichen Aggregaten dünner gelber Stäbchen, welche durch Erwärmen leicht in Lösung gebracht werden können. Bei dem Erkalten krystallisieren citrongelbe Spieſse und recht charakteristische rankenähnliche Gebilde (Fig. 36, c), welche aber noch mit den weit längeren krummen Nadeln und Stäben des Chloroaurats von Pyridin (Fig. 36, cp) verwechselt werden könnten. Verdünnt man so weit, daſs nur noch



Fig. 36. Bromoaurate (b, bp) u. Chloroaurate (c, cp) von Nikotin und Pyridin. 130 : 1.

vereinzelte Krystalle des Chloroaurats erscheinen und setzt nun der heiſsen Probe Natriumbromid[1]) zu, wodurch eine starke Orangefärbung hervorgebracht wird, so erfolgt Trübung und schnelle Krystallisation rotbrauner und orangeroter Rauten und Quadrate (40 bis 60 μ), welche durch Einbuchtung der Kanten sich der Kreuzform nähern (Fig. 36, b). Sie zeigen schwachen Dichroismus zu Gelb und unterscheiden sich hierdurch, sowie durch ihre Form von den stark dichroitischen schiefwinkligen Prismen des Pyridinbromoaurats (Fig. 36, bp). Das Chloroaurat und Bromoaurat des Coniins scheidet sich, wie das Chloromercurat, in Gestalt unkrystallisierbarer Tröpfchen ab.

[1]) Dem Kaliumbromid vorzuziehen, weil mit diesem stark dichroitische Prismen von Kaliumbromoaurat entstehen könnten.

28. Conïin und Nikotin neben Pyridin und Ammoniak.

a. Fällung des Nikotins als Bromoplatinat oder als Jodoplatinat. Es wird angenommen, daſs ein wässeriges Destillat vorliegt, welches neben den beiden Alkaloïden Pyridin und Ammoniak enthalten kann. Zunächst muſs das Ammoniak zum gröſsten Teil weggeschafft werden, durch Abdampfen mit einem Übermaſs von Oxalsäure und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, besser noch mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther. Der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Lösung wird in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Salzsäure angesäuert und zu einem kleinen Tropfen eingeengt. Nach Zusatz von Platinichlorid und Natriumbromid (27, b) erfolgt zunächst das Auskrystallisieren des Bromoplatinats von Nikotin, in schlecht ausgebildeten Kreuzen und herzförmigen Krystallgruppen, später folgen spieſsige Krystalle von Pyridinbromoplatinat. Das Bromoplatinat des Conïins bleibt in Lösung oder scheidet sich in Gestalt dunkelgelber Tropfen am Rande der Probe aus. Kleine Mengen von Pyridin können bei Anwendung dieses Verfahrens der Wahrnehmung entgehen; um dieselben sichtbar zu machen, lasse man den gröſsten Teil des Nikotins als Bromoplatinat auskrystallisieren und gehe hiernach zu fraktionierter Fällung mit Natriumjodid über. So lange noch irgend erhebliche Mengen von Nikotin in Lösung sind, wird ein pulveriger braunvioletter Niederschlag entstehen, von welchem die Mutterlauge zu weiterer Fraktionierung abgezogen wird. Die letzten Anteile enthalten das Pyridin, dessen Jodoplatinat (14, c, Fig. 20), aus heiſser Lösung krystallisierend, schwarze Nadeln und schiefwinklige Gitter von 60—150 μ bildet, während die Nädelchen des Nikotinjodoplatinats unter den günstigsten Umständen 30 μ erreichen.



Fig. 37. Nikotin (n) und Pyridin (p), Bromoplatinate. 130:1.

b. Abscheidung des Nikotins als Bromoaurat. Abscheidung des Ammoniaks ist in den meisten Fällen unnötig; man kann nach Übersättigung mit Salzsäure sogleich zur Fällung mit Goldchlorid und Natriumbromid (27, e) übergehen. Die scharf ausgebildeten, schwach

dichroitischen Quadrate und Kreuze des schwerlöslichen Nikotinbromoaurats kommen schnell zum Vorschein, die gröfseren, stark dichroitischen Prismen und Tafeln des Pyridinbromoaurats zeigen sich gewöhnlich erst während des Verdunstens.[1]) Ist wenig Pyridin neben viel Ammoniak zugegen, so können gleichzeitig stark dichroitische Prismen von Ammoniumbromoaurat auftreten; entsteht hierdurch Unsicherheit, so destilliere man die Mutterlauge des Nikotinbromoaurats mit verdünnter Natronlauge, übersättige mit Oxalsäure, dampfe ab und scheide mit Ätheralkohol (28, a).

c. Fällung des Coniins mit Kaliumwismutjodid oder mit Tetrachlorchinon. Von den Krystallisationen a und b zieht man die Mutterlauge nach Zusatz von Essigsäure ab, welche Tropfen der Coniinverbindungen löst. Man kann nun Platin und Gold mit Zink ausfällen und auf die farblos gewordene Flüssigkeit die Prüfung mit Kaliumwismutjodid anwenden (26, c). Besser ist es, mit verdünnter Natronlauge zu destillieren, das Destillat mit Benzen zu schütteln, das Benzen bis auf einen kleinen Tropfen verdunsten zu lassen und diesen mit Tetrachlorchinon (26, d) zu prüfen. Ist sehr wenig Coniin zugegen, so fallen die grünen Krystalle recht klein aus und häufen sich am Rande des Tropfens an, welchen man mit 200facher Vergröfserung abzusuchen hat.

29. Pilokarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$.

a. Pilokarpin kann als Pyridinderivat aufgefafst werden, mit einer Seitenkette, welche Trimethylamin und die Atomgruppe $C.CH_3.CO.O$ enthält. Es ist eine dickliche, nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigende Flüssigkeit, leicht in Wasser und in verdünnten Säuren löslich. In schwach angesäuerten Lösungen des Chlorhydrats bringt Kaliumferrocyanid leicht lösliche Sternchen und Sphärolite (120 μ) hervor; Mercurichlorid und Goldchlorid fällen Tröpfchen, durch Erwärmen gelöst, bei dem Erkalten unverändert wieder ausfallend. Für mikrochemische Verwendung erwiesen sich das Chloroplatinat und das Jodoplatinat brauchbar, das letztere bei richtiger Behandlung überaus charakteristisch.

b. Platinichlorid bringt in schwach angesäuerten Lösungen des Chlorhydrats rechtwinklige Rosetten (60—90 μ) von blafsgelber

[1]) Piperidin bringt, wie Nikotin, schwerlösliche Kreuze und Quadrate hervor; sie unterscheiden sich von Krystallen des Nikotinbromoaurats durch den Mangel an Dichroismus und durch ihre Kleinheit (Nikotin 40—50, Piperidin 8—20 μ).

Farbe hervor, am Rande des Probetropfens kleine Dendriten. Setzt man aufserdem Natriumjodid zu, so zeigt Pilokarpin ähnliches Verhalten wie β-Kollidin: verdünnte Lösungen färben sich braunrot und können bei gewöhnlicher Temperatur ein Weilchen klar bleiben, erwärmt werden sie trübe und schwärzlich. Das weitere Verhalten ist durch das Verhältnis von Alkaloïd und Fällungsmittel bedingt. Ist letzteres in grofsem Übermafs zugegen, so bilden sich alsbald schwarze Kreuze und würfelähnliche Krystalle (60—90 μ, Fig. 38, r). Dünne Plättchen dieser Verbindung sind rotbraun durchscheinend. Überwiegt das Alkaloid, so entsteht ein feinflockiger Niederschlag, in welchem sich unförmliche schwarze Klümpchen bilden. Mit einem kleinen Übermafs des Reagens erfolgt langsame Krystallisation zu reich verzweigten nahezu rechtwinkligen Rosetten (200—300 μ), in auffallendem Licht metallisch rot, zwischen Kupferrot und Karmoisinrot, in durchgehendem Licht bei genügender Dünne prächtig dunkelgrün. Diese Erscheinung ist durchaus charakteristisch, und es gilt nur noch, ein Verfahren anzugeben, mittelst dessen die grüne Modifikation des Jodoplatinats aus sehr kleinen Quantitäten von Pilokarpin dargestellt werden kann. Am besten gelang dies in folgender Weise. Tröpfchen der verdünnten Lösung des Chlorhydrats von 2 mm wurden auf demselben Fleck verdampft, bis ein mit unbewaffnetem Auge sichtbarer Ring zurückblieb. Neben diesen wurde ein Tröpfchen Wasser von gleicher Grösse gesetzt, mit Natriumjodoplatinat blafs weinrot gefärbt, und dieser mit dem Abdampfungsrückstand in Berührung gebracht. Es entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag, welcher am Reagens schnell krystallisiert, am Pilokarpin amorph bleibt und sich unter dem Trocknen rot färbt. Auf der Grenze entstehen die grünen Kryställchen; ihre Ausbildung wird durch wiederholtes Anhauchen befördert. Von 10 μgr Pilokarpin wurde noch brauchbare Reaktion erhalten. Die grünen Krystalle sind alsdann klein und spärlich vertreten, weil man gewöhnlich durch das Auftreten dicker schwarzer Krystalle grofsen Verlust erleidet; man mufs deshalb mit 100 f. Vergr. suchen und weiterhin zu 200 f. Vergr. übergehen.



Fig. 38. Pilokarpin, Jodoplatinat; bei r mit grossem Übermass von Reagens. 90:1.

30. Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$.

a. Cocaïn entfernt sich viel weiter vom Pyridin als das Pilokarpin. Es ist der Methylester des Benzoylekgonins, das Ekgonin ist n-Methyltetrahydropyridyl-β-oxypropionsäure. Das Cocaïn bildet ein weifses krystallinisches Pulver, leicht zu verflüchtigen zu Tröpfchen, die in Berührung mit Wasser krystallisieren. Es ist löslich in 700 T. Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus den letzteren Lösungen wird es durch Natronlauge und durch Natriumkarbonat als körniger Niederschlag abgeschieden, der sich allmählich in prismatische Krystalle (Fig. 39, a) umwandelt. Natriumbikarbonat bringt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag hervor, es bedarf ziemlich starken und anhaltenden Erwärmens, um das Cocaïn am Rande des Tropfens als ölige Trübung abzuscheiden. Vermittelst derselben ist 0,7 μgr Cocaïn sichtbar zu machen, doch hat dies Verfahren nur dann für die Erkennung des Alkaloids Wert, wenn die Tröpfchen in Krystalle umgewandelt werden. Man fälle ein Tröpfchen konzentrierter Lösung mit Natronlauge, entferne die Mutterlauge von den Krystallen und bringe einige derselben an den Rand des amorphen Niederschlages. Die Krystallisation verbreitet sich mit überraschender Schnelligkeit. In konzentrierten Lösungen entstehen Nadeln, in verdünnten Lösungen rechtwinklige Prismen, bis 300 μ lang, oft an einem Ende meifselähnlich verbreitert. Die Polarisation ist schwach, negativ, mit gerader Auslöschung.

b. Platinichlorid bringt in Lösungen des Chlorhydrats bis zur Verdünnung 1 : 1000 schnell einen krystallinischen blafsgelben Niederschlag hervor. Freie Salzsäure stört nur wenn sie in grofsem Übermafs zugegen ist. Aus einigermafsen konzentrierten neutralen Lösungen wird durch ein Tröpfchen Platinichlorid ein aufserordentlich zierliches und charakteristisches Haufwerk gekrümmter Federn und Haare gefällt, das zu beträchtlichem



Fig. 39. a Cocaïn, mit Na_2CO_3 gefällt; p Cocaïnchloroplatinat. 130 : 1.

Umfange anwachsen kann. Aus verdünnteren, angesäuerten Lösungen fallen gerippte und geschuppte Blättchen und rechtwinklige Kreuze (200—300 μ). Auslöschungswinkel 13°, Doppelbrechung ziemlich stark, negativ. Durch rasches Einengen sehr verdünnter Proben entstehen viel weniger charakteristische gestrickte Gebilde am Rande der Tropfen, durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische Körner, welche zu quadratischen Plättchen von 10—15 μ auswachsen. Sie würden mit Krystallen des Chloroplatinats von Strychnin verwechselt werden können. Die Reaktion mit Platinichlorid gestattet 0,2 μgr Cocaïn sogleich und mit Sicherheit zu erkennen, 0,1 μgr nach einigem Abwarten nachzuweisen. Zusatz von Natriumbromid ändert wenig, Natriumjodid fällt ein rotbraunes Pulver, das nicht zum Umkrystallisieren zu bringen ist.

c. Sehr empfindlich und charakteristisch reagiert Goldchlorid. Aus einigermafsen konzentrierten Lösungen fällt es gelbe gestrickte Dendriten (150—300 μ), mit Winkeln von 50°, deren Form an Krystallskelette von rasch abgeschiedenem Morphin erinnert. Daneben treten kleine H-förmige Krystalle auf, optisch positiv, mit einem Auslöschungswinkel von 9°. Aus verdünnteren Lösungen (1:1000) scheiden sich nach kurzer Zeit gegabelte und X-förmig gekreuzte Nadeln ab (20—50 μ), von denselben optischen Eigenschaften. Lösungen, welche allzuverdünnt sind, braucht man nur der Verdunstung zu überlassen, um mit Sicherheit Krystallbildung herbeizuführen. Im Notfall lasse man eintrocknen und löse abgeschiedenes Natriumchloroaurat durch Anhauchen. Von 0,12 μgr Cocaïn kann man sofortige gute Reaktion erhalten, mit 0,08 μgr war die Reaktion träge, wurde aber unter dem Eintrocknen noch vollkommen brauchbar. Im allgemeinen kann man annehmen, dafs Goldchlorid ein wenig langsamer, dafür aber in stark verdünnten Lösungen charakteristischer reagiert, als Platinichlorid. Geht man durch Zufügen von Natriumbromid zum Bromoaurat über, so ist Goldchlorid als Reagens auf Cocaïn dem Platinichlorid weit überlegen. Im einem Probetropfen, welcher 0,08 μgr Cocaïn enthielt, und nach dem Zufügen



Fig. 40. Cocaïn, Chloroaurat; bei b Bromoaurat aus sehr verdünnter Lösung. 130:1.

von Goldchlorid klar geblieben war, entstand auf Zusatz von Natriumbromid starke Trübung, die nach gelindem Erwärmen zu schönen dunkelgelben Kryställchen umgewandelt war. Der Grenzwert geht für das Bromoaurat auf 0,04 μgr Cocaïn herunter. Zusatz von Natriumjodid bewirkt eine bräunliche pulverige Fällung, von welcher für mikrochemischen Nachweis des Alkaloïds wenig zu erwarten ist.

d. Als ein recht brauchbares Reagens ist noch Kaliumferrocyanid zu nennen. Es bringt in schwach angesäuerten Lösungen von Cocaïn grofse gekrauste Rosetten (bis 2 mm) hervor, ähnlich den Rosetten von ammoniakalischem Zinkoxalat. Die Reaktion ist auffallend und überdies recht empfindlich. Mercurichlorid giebt mit Cocaïn keine brauchbare Reaktion; das Chloromercurat und das Jodomercurat sind pulverig-flockige Niederschläge, welche in Siedhitze zu Tröpfchen schmelzen. Das Chromat bildet gelbe Tropfen, das Pikrat einen feinkörnigen gelben Niederschlag.[1]) Das Tartrat und das Oxalat sind leicht löslich.

31. Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, Anhydrid des tropasauren Tropins =

$$(C_6H_5 . C(OH) < {}^{CH_3}_{COOH} (C_5H_7 . C_2H_5O . NCH_3) - H_2O.$$

a. Atropin bildet dünne farblose Prismen, die bei 115° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur verdampfen. Die Beschläge bestehen aus farblosen Tröpfchen; unter Wasser krystallisieren sie leicht. Es löst sich schwer in kaltem Wasser (300, nach anderen Angaben 500 T.), leichter in siedendem Wasser (30 T.), in Alkohol und in verdünnten Säuren. Durch Alkalien und deren Karbonate wird es aus den Lösungen in Säuren als milchige Trübung abgeschieden, welche durch Schütteln mit Chloroform gesammelt werden kann. Natriumbikarbonat läfst Lösungen von Atropinsalzen lange Zeit klar. Durch Erhitzen entstehen ölige Tröpfchen, die allmählich krystallinisch werden. Läfst man den Niederschlag einige Minuten stehen und verreibt alsdann die Tröpfchen mit einem Platindraht, so erfolgt Krystallbildung, die erleichtert wird, wenn man vor dem Reiben ein Tröpfchen Alkohol zufügt. Gelingt der Versuch, was nicht allemal der Fall ist, so ist das Alkaloïd durch denselben recht gut gekennzeichnet.[2]) Die Krystallgebilde sind Sterne von farblosen Stäbchen,

[1]) Ähnlich verhält sich Jodlösung.

[2]) Die Krystallisation läfst sich mit Sicherheit durch Zerdrücken eines Kryställchens von Atropin am Rande des amorphen Niederschlages hervorrufen

die meistens 60—80 μ, bisweilen 700 μ messen. Sie zeigen schwache positive Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Dazwischen treten in ansehnlicher Zahl isolierte, an beiden Enden gespitzte Nadeln gleicher Gröſse und gleichen optischen Verhaltens auf. In verdünnten Lösungen wird die Krystallbildung durch ein Übermaſs von Natriumhydroxyd befördert.



Fig. 41. Atropin, durch Na OH aus Lösung in HCl gefällt. 60:1.

b. Mit Halogenverbindungen giebt Atropin keine brauchbaren Reaktionen. Das Jodoplatinat zeigt sich in neutralen Lösungen der Atropinsalze als bläuliche Trübung, welche durch Säuren aufgehellt wird. Stark verdünnte und mit viel Essigsäure versetzte Lösungen werden durch Platinichlorid und Natriumjodid nur gerötet. Dies Verhalten hat groſse Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Coniins. Goldchlorid fällt gelbe Tropfen, welche nach geraumer Zeit krystallinisch werden. Die Reaktion hat für die mikrochemische Analyse keinen Wert.

c. Vorzügliche Reaktionen erhält man mittelst Jodlösung. Man kann Kaliumjodid und Wasserstoffperoxyd anwenden; kommt es mehr auf Zeitersparnis als auf Gröſse und vollkommene Ausbildung der Krystalle an, so leistet eine stark verdünnte Lösung von Kaliumnitrit gute Dienste. Ein groſses Übermaſs von Reagentien und Säure ist zu vermeiden. Die charakteristischen Verbindungen, welche man erhält, sind Salze eines Jodatropins (Pentajodid?), analog den Herapathiten der Chinaalkaloïde. Mit Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure erfolgt zuerst bräunliche pulverige Trübung, welche sich am Rande der Probe zu Tröpfchen zusammenzieht. Die Krystallbildung geht langsam von statten, man hat auf dieselbe fünf Minuten, für verdünnte Lösungen zehn Minuten zu warten. Die Krystalle sind monokline Prismen, stark dichroitisch und sehr lebhaft polarisierend. Die Krystalle des Chlor-



Fig. 42. Jodhydrat (j) und Tartrat (t) von Jodatropin. 130:1.

hydrats (30—60 μ) sind recht scharf ausgebildet, Winkel der schiefen Endfläche = 68°, Auslöschungswinkel = 21° 30'. Ihre Farbe ist gelbbraun, der Dichroismus geht von blafs strohgelb bis gelblichbraun. Das Jodhydrat erscheint in längeren, weniger gut ausgebildeten Prismen, je nach ihrer Stellung zum Hauptschnitt des Nikols farblos oder dunkelgelb. Ungleich schneller krystallisieren die Sauerstoffsalze: das Tartrat, Oxalat, Citrat, Chromat und Sulfat in kurzen Rauten und unregelmäfsigen Sechsecken, das Acetat und Nitrat in spiefsigen Formen, zu Pfeilspitzen und schiefen Kreuzen verwachsen. Das Nitrat und das Tartrat kann man in weniger als einer halben Minute krystallisiert erhalten. Alle diese Sauerstoffsalze haben rötlichbraune Färbung, schwache Polarisation und keinen Dichroismus; das Sulfat (20 μ), das Chromat (4—12 μ) und das Nitrat (20—60 μ) sind besonders lebhaft gefärbt, dunkel mahagonibraun, mit starkem Silberglanz in auffallendem Licht. Für gröfsere Mengen von Atropin ist das Nitrat wegen leichter Krystallisation und wegen der Gröfse und der auffallenden Form und Farbe seiner Krystalle zu empfehlen. Es giebt gute Krystalle mit 1,5 μgr Atropin. Für kleinere Mengen sind das Tartrat und das Oxalat als zuverlässig krystallisierend anzuraten. Beide geben nach einigen Minuten gut ausgebildete Rauten und Trapezoide mit 0,1 μgr Atropin. Mit 0,05 μgr fiel die Reaktion träge und spärlich aus; man greife alsdann zum Chromat, welches unter diesen Umständen noch schnell zur Abscheidung kommt.

32. Aconitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$.

a. Aconitin bildet farblose rhombische Täfelchen und Prismen, Delphinin Nadeln und Prismen, welche gleichfalls dem rhombischen System angehören. Beide Alkaloïde sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzen, Chloroform und in verdünnten Säuren. Aus Lösungen in Säuren werden sie durch Alkalien als pulveriger Niederschlag gefällt, welcher keine Neigung zum Krystallisieren zeigt. Auch mit Alkohol und Benzen gelingt es nicht in Proben auf dem Objektträger Krystallisation hervorzubringen. Mit Natriumbikarbonat bleiben Lösungen von Aconitinsalzen geraume Zeit ungetrübt.

b. In sauren Lösungen von Aconitin und Delphinin versagen viele Fällungsmittel, andere geben amorphe Niederschläge, welche für mikroskopische Wahrnehmung wertlos sind. Kaliumferrocyanid giebt

spärlichen pulverigen Niederschlag; Platinichlorid fällt Flocken, Goldchlorid reagiert empfindlich, der Niederschlag ist hellgelb, von pulverigem Ansehen, durch Erwärmen entsteht am Rande der Probe ein gelber öliger Saum. Jodlösung bewirkt eine starke gelbe Fällung, fein flockig, durch Erwärmen zu gelben Tröpfchen umgewandelt. Kaliumwismutjodid reagiert ebenfalls recht empfindlich, der Niederschlag ist amorph, hellrot.

c. Mit Silbernitrat bildet Aconitin in salpetersaurer Lösung ein gut krystallisierendes ziemlich schwerlösliches Doppelsalz, welches sich während des Eintrocknens in dünnen, gut ausgebildeten und stark lichtbrechenden Stäbchen (20—40 μ) ausscheidet. Ein grofses Übermafs des Reagens ist störend, eine kleine Menge von überschüssigem Silbernitrat kann nach dem Eintrocknen durch Anhauchen gelöst, oder es kann seine Krystallisation durch ein wenig Glycerin verhindert werden. Die Reaktion fällt mit ammoniakalischer Silberlösung viel empfindlicher aus, der Niederschlag ist dann aber in solchem Grade feinkrystallinisch, dafs wenig Nutzen davon zu ziehen ist. Das Verhalten von Delphinin gegen Silbernitrat gleicht dem von Aconitin so sehr, dafs die beiden Alkaloïde durch dies Reagens nicht zu unterscheiden sind.


Fig. 43. Aconitin-Silbernitrat. 300:1.

32, b. Cytisin, $C_{20}H_{27}N_3O$.

a. Weifse, strahlig krystallinische Masse, schmilzt bei 154°, sublimiert zu dünnen Blättchen und Nadeln. In Wasser leicht löslich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, ebenfalls leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzen. Die Salze des Cytisins sind bis auf das Nitrat, welches grofse monokline Prismen bildet, schlecht krystallisierend.

b. Mit Kaliumferrocyanid und mit Mercurichlorid erhält man keine brauchbaren Reaktionen, dagegen reagiert Goldchlorid recht empfindlich. Der pulverige gelbe Niederschlag verwandelt sich mit einem Übermafs des Reagens in angesäuerter Lösung in Büschel dünner Nadeln (100—150 μ). Die Empfindlichkeit wird durch Kaliumbromid gesteigert, es entstehen Stäbchen (20 μ) und schiefwinklige Kreuze (30—40 μ), oft mit kleinen knolligen und knopfförmigen Auswüchsen besetzt (Fig. 44, 2), und hierdurch, sowie durch ihren kürzeren, mehr gedrungenen Bau von den übrigens ähnlichen Kryställchen des

Bromoaurats von Cocaïn abweichend. Ihre Farbe ist ein dunkles Orange.

c. Platinichlorid reagiert minder empfindlich, es bringt gelbe Prismen hervor. Auf Zusatz von Natriumbromid krystallisiert das weniger lösliche Bromoplatinat in orangeroten Kryställchen, welche Krystallen von Nikotinbromoplatinat so ähnlich sehen, dafs wohl Verwechselung stattfinden könnte. Die empfindlichste und zugleich sehr auffallende und bezeichnende Reaktion erhält man mittelst des Jodoplatinats. Man versetzt die schwach angesäuerte Lösung von Cytisinchlorhydrat mit Natriumjodid und so viel Platinichlorid, dafs sie eine schwache rötliche Färbung annimmt. Natriumjodid mufs im Übermafs angewendet werden, und die Lösung mufs so stark verdünnt sein, dafs sie durch die Reagentien nicht getrübt wird. Ist Cytisin im Übermafs zugegen, so bildet sich ein amorpher Saum, der sich allmählich als blaugraues Häutchen über die Probe ausbreitet; mit einem Übermafs der Reagentien erhält man bei freiwilligem Verdunsten flockige Trübung und weiterhin prächtige Sträufse und Sterne von blaugrauen, schwach dichroitischen Nadeln und schwertförmigen Blättern (bis 600 μ), metallisch bronzegelb in auffallendem Licht. Die Durchsichtigkeit und die blaugraue Farbe erinnert an Krystalle des Jodoplatinats von Piperidin (Fig. 28), die Reaktion des Cytisins ist jedoch von weit gröfserer Empfindlichkeit und führt zu recht abweichenden Formen. Überdies gleicht das Verhalten des Cytisins zu Tetrachlorchinon nicht dem des Piperidins (19, e), sondern dem des Kairins und des Tetrahydrochinolins (21, e).



Fig. 44. Cytisin, 1. Jodoplatinat, 60 : 1. 2. Bromoaurat, 200 : 1.

33. Veratrin, $C_{32}H_{49}NO_9$.

a. Weifses lockeres Pulver, in Wasser kaum merklich löslich. In siedendem Wasser schmilzt es zu öligen Tröpfchen, welche amorph erstarren. In verdünnten Säuren löst es sich ebenso leicht wie Strychnin, aus diesen Lösungen fällen Kalium- und Natriumhydroxyd, wenn keine freie Säure zugegen ist, auch die Karbonate der Alkalimetalle, gelatinöse Flocken, welche sich langsam und zum kleinen Teil in einen feinkrystallinischen pulverigen Niederschlag umwandeln

Nach Zusatz von Alkohol geht diese Umwandlung schneller vor sich, bleibt jedoch auch unter diesen Umständen unvollständig. Bikarbonate fällen nicht bei gewöhnlicher Temperatur, bei dem Erwärmen erfolgt feinflockige Trübung, schneller als in Lösungen von Strychninsalzen. Auch auf diesem Wege ist keine Krystallbildung zu erzielen, die zu einer brauchbaren mikrochemischen Reaktion benutzt werden könnte.

b. Platinichlorid läfst einigermafsen verdünnte Lösungen von Veratrin ungetrübt, auf Zusatz von Natriumjodid erfolgt dann starke rotbraune Färbung und allmählich scheiden sich Kügelchen und kleine Quadrate und Rauten ($5-10\,\mu$) des Jodoplatinats ab.

Silbernitrat bringt keine sichtbare Veränderung in einer Lösung des Nitrats von Veratrin hervor. Ebenso verhält sich Kaliumferrocyanid.

Kaliumferricyanid bringt einen flockigen Niederschlag hervor. Mercurichlorid bewirkt Abscheidung von Tröpfchen, Kaliumjodomercurat liefert einen flockigen Niederschlag. Kaliumwismutjodid giebt starke Reaktion, es entstehen bräunliche Flocken und Nädelchen ($6-8\,\mu$). Goldchlorid bringt in stark verdünnten und angesäuerten Lösungen noch starke weifsliche Niederschläge hervor, welche aus Flocken und sehr kleinen Nadeln bestehen, die bei Siedhitze schmelzen. Pikrinsäure ist eines der wenigen Fällungsmittel, welche in Lösungen von Veratrin krystallinische Niederschläge hervorbringen. Das feinkrystallinische Pikrat ist in einer grofsen Menge heifsen Wassers und bei gewöhnlicher Temperatur in fünfzigprozentiger Essigsäure löslich; es gelang nicht, aus diesen Lösungen gröfsere Krystalle zu erhalten.

c. Eines der besten Fällungsmittel für Veratrin ist Kaliumbichromat. Es bringt in neutralen und schwach angesäuerten Lösungen einen feinkrystallinischen Niederschlag von körnigem Ansehen hervor, welcher sich in heifsem Wasser löst ohne zu schmelzen. Die Reaktion gewinnt an Empfindlichkeit, wenn Kaliumjodid und Wasserstoffperoxyd zugesetzt wird. Es fällt alsdann auch aus stark verdünnten Lösungen ein brauner feinkrystallinischer, nicht schmelzender Niederschlag. — Veratrin gleicht in vielen Reaktionen dem Aconitin; es unterscheidet sich von demselben durch die starke Fällung mit Kaliumbichromat und durch das Ausbleiben der Reaktion mit Silbernitrat. —

34. Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + 4\,H_2O$.

a. Glänzende goldgelbe Prismen, wenig löslich in kaltem, leichter

löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, am Rande der Probe zu Nadeln krystallisierend. Leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure. Aus diesen Lösungen fällen Alkalien einen pulverigen gelben Niederschlag, welcher mit überschüssigem Alkali eine weifsliche Farbe annimmt.

b. Kaliumferrocyanid fällt gelb, flockig; am Rande des flockigen Niederschlages entstehen Kügelchen (6 μ), in heifsen Lösungen faserige und stachlige Sphäroliten (15 μ). Kaliumferricyanid bringt einen gelben körnig-krystallinischen Niederschlag hervor.

c. Platinichlorid und Mercurichlorid bilden in Lösungen von Berberinsulfat feinkrystallinische gelbe Niederschläge, in heifsem Wasser löslich und in kleinen Nadeln daraus krystallisierend.

d. Kaliumbichromat bringt platte gelbe Nadeln (bis 200 μ) hervor, die zu Sternen verwachsen. Pikrinsäure reagiert sehr stark, sie liefert einen pulverigen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit farblos werden kann. Der Niederschlag kann aus heifsem Wasser zu gelben Nadeln umkrystallisiert werden.

e. Natriumchlorid bringt in nicht allzuverdünnten Lösungen von Berberinsulfat hellgelbe Nadeln (200—300 μ) hervor, zu Sternen verwachsen, dichroitisch von gelb (Basisfarbe) zu farblos. Ähnlich verhält sich Natriumbromid. Durch überschüssiges Reagens kann die Fällung nahezu vollständig gemacht werden. Kaliumjodid fällt aus einigermafsen konzentrierten Lösungen einen flockigen Niederschlag, in verdünnten Lösungen bringt es Sternchen hervor (80—100 μ). Durch Natriumchlorid wird 0,03 μgr Berberin angezeigt, durch Kaliumjodid 0,015 μgr.

f. Besonders charakteristisch ist die schwerlösliche Verbindung mit Salpetersäure. In Lösungen von Berberinsulfat ist Kaliumnitrat anzuwenden, für Lösungen von Berberinacetat kann Salpetersäure als Fällungsmittel dienen. Übermafs des Fällungsmittels befördert die Krystallbildung. Berberinnitrat bildet gelbe Fächer und Wedel (Fig. 44, n) aus sehr dünnen gefiederten Nadeln (200 μ)



Fig. 45. Berberin; n Nitrat, 130 : 1; j Trijodid, 300 : 1.

zusammengesetzt. Das charakteristische Ansehen der Fächer wird noch durch starken Dichroismus von Schwärzlichbraun (Basisfarbe) zu Blafsgelb erhöht. Dickere Fächer sind wegen starker Färbung und Lichtbrechung fast undurchsichtig, mit schönem gelben Schiller in auffallendem Licht. Durch Fällung mit Kaliumnitrat wird 0,02 μgr Berberin angezeigt.

g. Für sehr verdünnte Lösungen von Berberin ist Jodlösung als Reagens zu empfehlen. Mit Kaliumjodid und Kaliumnitrit erhält man, selbst bei starker Verdünnung der Reagentien, augenblickliche Fällung sehr kleiner Nadeln (3—4 μ). Man nehme Kaliumjodid und Wasserstoffperoxyd, um Stäbchen von 20—30 μ zu erhalten. Durch gelindes Erwärmen kann die Reaktion so weit beschleunigt werden, dafs sie binnen zwei Minuten zu Ende geht. Die Stäbchen des Berberintrijodids bilden sich teils einzeln, teils zu zweien zangenförmig verwachsen, teils zu unregelmäfsigen Sternchen (20—40 μ) gruppiert. Niemals entsteht vorher ein amorpher Niederschlag. Durch Fällung mit Jodlösung gelingt es, 0,004 μgr Berberin nachzuweisen.

Strychnos-Alkaloide.

35. Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

a. Krystallinisches Pulver, aus kleinen farblosen Prismen bestehend. Schmelzpunkt bei 300°, sublimiert bei etwas niedrigerer Temperatur als Cinchonin. Beschlag pulverig, durch Ammoniak leicht zum Krystallisieren zu bringen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (6000 T.), leichter löslich in heifsem Wasser, in Benzen, Chloroform und in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in wasserfreiem Alkohol und Äther. Strychnin reagiert alkalisch und löst sich dementsprechend leicht in verdünnten Säuren. Es hat mit Berberin die Eigenschaft gemein, dafs mehrere seiner Salze durch ein Übermafs von Säure aus ihrer Lösung abgeschieden werden. Dies gilt vor allem von dem schwerlöslichen, in Garben dünner Prismen krystallisierenden Nitrat (löslich in 50 T. Wasser). Man kann von diesem Verhalten für die Erkennung und für angenäherte Abscheidung des Strychnins Nutzen ziehen. In viel gröfserem Umfange ist die Fällbarkeit durch Alkalien zu verwerten. Da Strychnin in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, und die Löslichkeit durch Alkalien nicht vermehrt wird, kann es aus Lösungen seiner Salze sehr vollständig abgeschieden werden. Dabei ist ihm ein so starkes Krystallisationsvermögen eigen, dafs es nur

ausnahmsweise in amorphem Zustande, als feines, beinahe undurchsichtiges Pulver niederfällt und noch seltener längere Zeit in diesem Zustande verharrt.

b. Kalium- und Natriumhydroxyd geben am meisten amorphes Strychnin. Ein grofser Teil des Alkaloïds bleibt lange Zeit in Lösung, er kann durch Ammoniumkarbonat in Krystallen abgeschieden werden, welche in ihrer Form mit den Krystallen übereinstimmen, welche man durch Fällung mit Natriumkarbonat erhält. — Ammoniak fällt amorphes Strychnin, welches mit diesem Fällungsmittel sehr schnell in Kryställchen (20—50 μ) von pyramidalem Ansehen übergeht, die oft zu Zwillingen verwachsen sind (Fig. 46, a). Ammoniak hält viel amorphes Strychnin in Lösung, so dafs die Krystallbildung lange Zeit anhält. — Natriumkarbonat fällt Strychnin aus Lösungen, welche keine freie Säure enthalten, schnell und vollständig. Aus nicht sehr verdünnten Lösungen erfolgen sogleich (Verdünnung 1 : 1000) oder nach zwei bis drei Minuten (1 : 2000) kurze Täfelchen des rhombischen Systems, teils rechtwinklig, teils an den Ecken in Gestalt eines H oder X verlängert, teils auch durch ungleichmäfsige Ausbildung schiefwinklig. Sie messen 20—100 μ. Wo das Glas mit dem Platindraht gestreift wurde, setzen sich Reihen sehr kleiner Krystalle ab. Für stärker verdünnte Lösungen (1 : 4000) mufs man länger, bis zu zehn Minuten, warten und erhält dann bisweilen längere prismatische Krystalle (60—100 μ), meistens trapezförmig, mit einem spitzen Winkel von 55°, seltener gestreckte Sechsecke mit einem Winkel von 110° (Fig. 46, b). Sie zeigen mittelstarke positive Doppelbrechung und gerade Auslöschung. In Lösungen von Strychnin, welche freie Säure enthalten, zeigt Natriumkarbonat das Verhalten von Bikarbonat. Natriumbikarbonat fällt träge; bei gewöhnlicher Temperatur bleiben die Proben lange Zeit ungetrübt. Die Fällung kann durch Erwärmen beschleunigt werden, liefert alsdann aber viel amorphes Strychnin, welches unter diesen Umständen am Rande des Probetropfens schwimmt und schwierig zur Krystallisation zu bringen ist. Aus verdünnten Lösungen kann man mit diesem Fällungsmittel lang prismatische Krystalle (150—250 μ) von besonders schöner Ausbildung erhalten (Fig. 46, b).

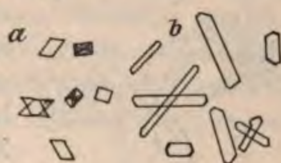


Fig. 46. Strychnin. a Fällung mit Ammoniak, b Fällung mit Natriumbikarbonat. 60 : 1.

c. Platinichlorid bewirkt in neutral reagierenden Lösungen des Chlorhydrats bräunliche durchscheinende Trübung, welcher schnell Krystallbildung folgt. In Lösungen, welche 0,1 Prozent Strychnin enthalten, erscheinen fast augenblicklich Sternchen (20—60 μ) und Briefcouverten gleichende Täfelchen in der Trübung. Schnelles und gelindes Erwärmen befördert ihr Wachstum, welches eine Länge von 300 μ erreichen kann. Es sind dünne blaſsgelbe Tafeln, mit starker negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung. In Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, geht die Krystallbildung etwas langsamer vor sich, dabei entstehen kürzere und dickere Plättchen von annähernd quadratischem Umriſs. Neutrale Lösungen im Verhältnis 1:4000 liefern nach kurzer Zeit Briefcouverts und Sterne, bis 120 μ messend; kleinere und stärker gefärbte Quadrate und Rauten, wenn freie Salzsäure zugegen ist. Die Rauten sind oft zu je vier verwachsen, Quadrate mit einwärts gebrochenen Kanten bildend. Umkrystallisieren des Strychninchloroplatinats ist nicht zu empfehlen; man erreicht mehr mit flüchtigem Erwärmen kurz nach dem Zufügen des Reagens.



Fig. 47. Strychnin, Chloroplatinat. 60:1.

d. Mercurichlorid bewirkt in nicht allzuverdünnten Lösungen von Strychninsalzen, auch bei Anwesenheit von freier Salzsäure, Krystallisation langer farbloser Nadeln. Sie lassen sich umkrystallisieren und können durch Einengen stark verdünnter Lösungen am Rande der Probetropfen zum Vorschein gebracht werden. Lösungen im Verhältnis 1:1000 geben mit Mercurichlorid sofort Krystalle, für Lösungen im Verhältnis 1:4000 hat man einige Minuten zu warten. Die Krystalle sind lange abgeflachte Prismen (150—200 μ), teils mit rechtwinklig angesetzter Endfläche, teils unter Winkeln von 40° und 80° zugespitzt, stark polarisierend, optisch negativ. Oft sind sie zu Fächern und Sternen von 300—500 μ verwachsen. Neutrale Lösungen pflegen anfangs eine schwärzliche Trübung zu geben, welche in Gegenwart freier Säure nicht auftritt. In Lösungen, welche so verdünnt sind, daſs Mercurichlorid keine Krystallbildung hervorbringt, kann dieselbe durch Hinzufügen von Kaliumbromid eingeleitet werden. Es erfolgt Abscheidung eines in durchgehendem Licht schwärzlich aussehenden

krystallinischen Pulvers, in welchem eben dergleichen Sterne von 200 μ entstehen. Noch stärker wirkt ein Zusatz von Kaliumjodid; die Sternchen des Strychninjodomercurats sind aus sehr dünnen undurchsichtigen Stäbchen zusammengesetzt, sie messen 100—150 μ.[1])

e. Kaliumbichromat bringt in Lösungen von Strychninsalzen citrongelbe krystallinische Niederschläge hervor, deren Formen sehr verschieden ausfallen, je nachdem die Lösungen neutral reagieren oder freie Säure enthalten. Normales Strychninchromat bildet unregelmäfsige Sterne von 200—500 μ, deren Strahlen oft gekrümmt sind. Sie zeigen recht starke Polarisation. Das Bichromat krystallisiert in hellgelben isotropen quadratischen Plättchen von 30—60 μ, die sehr charakteristisch sind. Indessen darf man nicht darauf rechnen, diese Krystalle durch Zufügen von Schwefelsäure und Kaliumbichromat zu einer Lösung von Strychnin mit Sicherheit zu erhalten; die Unsicherheit nimmt mit der Verdünnung zu.

f. Kaliumferrocyanid bewirkt in neutralen Lösungen von Strychninsalzen spärliche Krystallisation kleiner blafsgelber Prismen. Wird Salzsäure zugefügt, so erfolgt ein starker krystallinischer Niederschlag von blafsgelben Täfelchen und Prismen, die gewöhnlich zu zweien unter einem Winkel von 120° verwachsen und zu flügelähnlichen Gebilden (100—250 μ) ausgestaltet sind, wie sie u. a. auch an Ammonium-Magnesiumphosphat und an Pyridinjodoplatinat vorkommen. Die Verbindung ist in Wasser und in verdünnter Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich. Aus einer grofsen Menge heifser verdünnter Salzsäure kann sie umkrystallisiert werden; es erscheinen dann in grofser Zahl sauber ausgebildete Rauten (50 μ) und zierlich gegliederte rechtwinklige Rosetten, schwach polarisierend, optisch negativ. Die Reaktion mit Kaliumferrocyanid ist recht empfindlich und durch die grofse Krystallisationsfähigkeit der Verbindung bei eigentümlicher Entwickelung der Krystallaggregate auch recht charakteristisch und


Fig. 48. Strychnin, Fällung mit Kaliumferrocyanid. 90 : 1.

[1]) Sehr empfindlich reagiert Goldchlorid. Die blafsgelben Sternchen des Chloroaurats (40—70 μ) werden durch Kaliumbromid dunkelorange gefärbt.

zuverlässig. Mit grofsem Übermafs von Salzsäure entstehen kleinere Prismen und Sternchen einer blafsblauen Verbindung. Kaliumferricyanid reagiert mit weit geringerer Empfindlichkeit; es bringt kleine gelbe Linsen hervor.

g. Ammoniumsulfocyanat reagiert träge in neutralen und auch in angesäuerten Lösungen von Strychninsalzen. Nach mehreren Minuten zeigen sich stark lichtbrechende Nadeln, welche allmählich zu dünnen Prismen (300—500 μ) mit rechtwinklig angesetzten Endflächen auswachsen.

36. Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

a. Brucin krystallisiert mit $4H_2O$ in farblosen rhombischen Prismen und Blättchen, welche an der Luft durch Verlust von Wasser matt werden. Die Sublimation erfordert eine hohe Temperatur; der gröfste Teil wird dabei zersetzt. Ammoniak bringt in dem Beschlag keine Krystalle hervor. Löslich in 320 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in heifsem Wasser, in verdünntem und absolutem Alkohol, in Chloroform; weniger leicht in Benzen und fast gar nicht in Äther. Die Salze des Brucins zeichnen sich im Vergleich zu den Strychninsalzen durch Löslichkeit aus, zumal an dem Chlorhydrat und dem Nitrat tritt der Unterschied in Löslichkeit stark hervor. In einigermafsen konzentrierten Lösungen von Brucinsalzen bringen Alkalien eine bräunlich durchscheinende Trübung hervor, in welcher dünne Prismen und Nadeln (200—500 μ) entstehen können. Sie zeigen schwache positive Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Die Nadeln des Brucins haben grofse Neigung sich zu verzweigen und zu Fächern und im günstigen Fall zu Scheiben von elliptischem oder kreisförmigem Umrifs (bis 2 mm) zu gruppieren. Die Grösse, die regelmäfsige Form, die feine spitzwinklige Verästelung und das eigentümlich trübe bräunliche Ansehen dieser Gebilde sind für Brucin sehr charakteristisch. Leider stehen die Löslichkeit und die geringe Krystallisationsfähigkeit des Alkaloïds der allgemeinen Anwendung dieser Reaktion im Wege. In verdünnten Lösungen wird man mit Kaliumhydroxyd und mit Ammoniak selten mehr als eine feinpulverige bräunliche Trübung



Fig. 49. Brucin, mit Ammoniak gefällt. 60 : 1.

erhalten und später ölige Tröpfchen am Rande der Probe.[1]) Etwas bessere Aussicht auf Krystallbildung hat man in Lösungen, welche freie Säure enthalten, mit Natriumkarbonat, in neutralen Lösungen mit Natriumbikarbonat. Ebenso wie Lösungen von Strychnin können Lösungen von Brucin bei dieser Behandlung lange Zeit ungetrübt bleiben. Die Bildung der fächerförmigen Aggregate beginnt am Rande der Probetropfen, bisweilen gelingt es, sie durch Reiben mit einem Glasstäbchen einzuleiten, doch kommt es auch häufig genug nur zu bräunlicher Trübung. Bis jetzt ist kein Mittel gefunden, dieselbe mit Sicherheit in Krystalle umzusetzen.

b. Platinichlorid bringt in Lösungen von Brucinchlorhydrat dünne Prismen oder Nadeln (150—1000 μ) hervor, die letzteren oft gegabelt. Sie lassen sich recht gut aus heifsem Wasser umkrystallisieren. Gut ausgebildete Krystalle zeigen recht starke positive Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Aus neutralen Lösungen wird Brucin durch Platinichlorid vor dem Strychnin gefällt; aus Lösungen im Verhältnis 1 : 1000 als dichter Filz feiner Nadeln, aus Lösungen im Verhältnis 1 ; 4000 nach weniger als einer Minute als Nadeln und Stäbchen von 100 bis 300 μ. Dagegen wirkt freie Salzsäure stärker verzögernd als in Lösungen von Strychnin. Sie macht, dafs die Krystalle des Brucinchloroplatinats kürzer und dicker ausfallen, mit Neigung zu büschelförmiger Verzweigung. Diese Reaktion ist zuverlässig und die Krystalle sind an ihrer Form leicht von denen des Strychninchloroplatinats zu unterscheiden.



Fig. 50. Brucinchloroplatinat. 60 : 1.

c. Mercurichlorid bringt in neutralen Lösungen von Brucinchlorhydrat bräunlich durchscheinende Trübung hervor, welche schon durch wenig freie Salzsäure aufgehellt wird. Nach einiger Zeit, um so später, je stärker die Lösung verdünnt ist, erscheinen unregelmäfsige Sterne (60—100 μ), aus gezackten Blättchen zusammengesetzt, durch deren Überlagerung schliefslich scheibenförmige oder sphärolitische Aggregate entstehen können. In stark verdünnten Lösungen kann die Trübung durch Hinzufügen von Kaliumbromid hervorgerufen

[1]) Aus stark verdünnten Lösungen kann man Brucin nach Zusatz von NaOH oder Na_2CO_3 mittelst NaCl aussalzen, in Gestalt kleiner glasheller Sphäroide (6 μ). Krystallbildung erfolgt sehr langsam und spärlich.

werden; später entstehen dann ähnliche Gebilde, wie sie von dem Bromomercurat des Morphins beschrieben werden sollen (38, b). Ein Zusatz von Kaliumjodid bewirkt nur schwärzlich braune Trübung. Goldchlorid bringt in Lösungen von 1 : 4000 sogleich weißliche Trübung hervor; mit Zusatz von Kaliumbromid ist die Wirkung in 10 000 facher Verdünnung noch eine augenblickliche. Der Niederschlag wird von heißer verdünnter Salzsäure und von Alkohol gelöst, er scheint keine Krystallisationsfähigkeit zu besitzen.

d. Kaliumbichromat bewirkt in neutralen Lösungen von Brucinsalzen die Krystallisation gelber stark polarisierender Prismen, die zu unregelmäßigen Sternen (150—200 μ) zu verwachsen pflegen. Freie Salzsäure verzögert die Krystallbildung und vermag sie, wenn eine genügende Menge von Säure zugegen ist, ganz zu verhindern. Ein hierauf gegründetes Verfahren zur Scheidung des Brucins von Strychnin stößt auf die Schwierigkeit, daß es schwer hält, den Zeitpunkt zu erkennen, wo alles Brucin in Lösung gegangen ist, da prismatische Krystalle der Chromate von Strychnin und Brucin nicht leicht zu unterscheiden sind. Man darf sich nicht darauf verlassen, daß Strychninchromat sich aus stark angesäuerten Lösungen in Gestalt charakteristischer quadratischer Täfelchen ausscheiden wird (35, e).

e. Kaliumferrocyanid bringt in Lösungen von Brucin, welche freie Säure enthalten, kleine stabförmige Krystalle hervor (20—30 μ). Am Rande des Probetropfens bilden sich kleine Garben und Fächer (80 μ) von dünnen, nahezu farblosen Prismen. Die Verbindung ist ungleich löslicher als der Niederschlag, welchen Kaliumferrocyanid in sauren Lösungen von Strychnin hervorruft (35, f).

37. Unterscheidung der gemengten Strychnosalkaloïde.

a. Aus gemengten Lösungen der Salze von Strychnin und Brucin kann das Strychnin ohne Schwierigkeit in erkennbaren Krystallen abgeschieden werden, am leichtesten durch Zusatz von Natriumkarbonat zu neutralen, ziemlich stark verdünnten Lösungen. Um gute Krystalle zu erhalten, muſs man so viel Wasser zufügen, daß der Gehalt an Strychnin höchstens 0,1 Prozent beträgt, und muß sich vorsehen, das Glas nicht mit dem Platindraht zu streifen, weil sich an den berührten Stellen leicht Häufchen und Striche von sehr kleinen unvollkommenen Krystallen bilden. Bei der Verdünnung 1 : 1000 beginnt die Fällung an sogleich nach dem Zufügen von Natriumkarbonat und man kann mittelst dieses einfachen Verfahrens von 1 μgr Strychnin neben 1 μgr

Brucin nach zwei Minuten Krystalle haben (35, b, Fig. 46), die unter 100 facher Vergröfserung mit Sicherheit auf Strychnin schliefsen lassen. Bei 4000 facher Verdünnung und mit 0,2 μgr Strychnin gelingt der Versuch binnen zehn Minuten in vollkommen befriedigender Weise. Die Grenze sicherer Erkennung des Strychnins neben einer ebenso grofsen Menge von Brucin durch Fällung mit Natriumkarbonat liegt bei 0,1 μgr Strychnin. Hat man gute Krystalle erhalten, so kann man die Mutterlauge abziehen, den Rest bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen und nun die am Glase haftenden Strychninkryställchen mit einem Tropfen Wasser von Brucin und Natriumsalzen befreien. Die Mutterlauge läfst man zusammen mit dem Waschwasser zu vollständiger Abscheidung des Strychnins bei gelinder Wärme verdunsten und zieht aus dem Rückstand das Brucin durch zweimalige Behandlung mit kaltem Wasser aus. Es ist nicht gelungen, aus diesem Auszug das Brucin in Krystallen abzuscheiden, man verfährt deshalb mit demselben nach d.

b. Von anderen Fällungsmitteln, welche dienen können, um Strychnin neben Brucin nachzuweisen, ist bereits des Kaliumbichromats gedacht (35 e), und sind die Schwierigkeiten angedeutet worden, mit denen man bei Ausführung dieser Fällung zu thun hat. Durch Goldchlorid wird aus angesäuerten Lösungen von Brucin ein pulverförmiger Niederschlag, aus Lösungen von Strychnin ein flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher sich schnell zu Sternchen und kleinen gekrausten Rosetten (bis 100 μ) umwandelt. Versucht man diese Reaktion auf Lösungen anzuwenden, welche gleiche Teile beider Alkaloïde enthalten, so entsteht ein pulveriger Niederschlag, welcher lange Zeit unverändert bleibt. Durch gelindes Erwärmen kann das Brucinchloroaurat in Lösung gebracht und damit die Krystallisation der Strychninverbindung ermöglicht werden. Die Reaktion ist sehr empfindlich, und was die Krystallisation des Strychninchloroaurats anlangt, auch zuverlässig; man darf indessen nicht darauf rechnen, die zierlichen Sternchen zu erhalten, welche reinem Strychninchloroaurat eigen sind. Aus Lösungen, welche neben Strychnin Brucin in erheblicher Menge enthalten, scheiden sich rundliche Körner (10 μ) und knollige Aggregate (20—30 μ) ab, welche unvollkommenen Krystallen von Kaliumphosphomolybdat ähnlich sehen.

Kaliumferrocyanid wird in seiner Wirkung auf Strychninsalze durch die Anwesenheit von Brucin wenig beeinflufst. Es ist

sehr wohl thunlich, mittelst desselben Strychnin neben überwiegendem Brucin nachzuweisen. Die Krystallaggregate (35, f, Fig. 48) sind alsdann vorwiegend sternförmig, wenig gezackt und gefiedert, aber doch unschwer zu erkennen. Anders stellt sich die Sache, wenn es sich um Trennung der Alkaloïde handelt, für welche Kaliumferrocyanid als Fällungsmittel vorgeschlagen worden ist (Allen). Hierfür fällt ins Gewicht, daſs die Fällung durch die Anwesenheit von Brucin verzögert wird, und zwar in solchem Maſse, daſs nach zehn Minuten noch so viel Strychnin in Lösung ist, daſs es durch Natriumkarbonat angezeigt wird. Das Brucin als Ferrocyanhydrat zur Krystallisation zu bringen, ist unter diesen Umständen bei der Löslichkeit dieser Verbindung nicht thunlich, und auch der Nachweis als Chloroplatinat[1]) läſst zu wünschen übrig, abgesehen von der Möglichkeit, diesen Weg von vornherein einzuschlagen, ohne vorher das Kaliumferrocyanid heranzuziehen.

c. Will man versuchen, Brucin neben Strychnin in Krystallen abzuscheiden, so kann man für eine vorbereitende Trennung von der Schwerlöslichkeit einiger Salze des Strychnins, vor allem des Chlorhydrats und des Nitrats, Nutzen ziehen Wählt man, mit Rücksicht auf möglichst groſse Schwerlöslichkeit der Strychninverbindung, die Nitrate, so ist Vorsicht bei dem Zusetzen von Salpetersäure anzuempfehlen, da ein Übermaſs bei dem Einengen Anlaſs zur Entstehung von Nitroverbindungen (Rotfärbung des Brucins) geben kann. Man engt ein, bis sich ein schmaler krystallinischer Saum um den Probetropfen zeigt, kühlt schnell ab und läſst unter dem Mikroskop verdunsten. Wenn mindestens 0,2 μgr Strychnin vorliegen, so entstehen am Rande des Tropfens nadelförmige Kryställchen von Strychninnitrat, oft in Fächerform gruppiert. Wenn dieselben nicht mehr wachsen zieht man die Mutterlauge ab, und spült die Krystalle mit einem Tröpfchen kalten Wassers. Sie können, durch Erwärmen in wenig Wasser gelöst, für die Reaktion a verwendet werden. Die Mutterlauge wird eingeengt, bis sie abermals einen krystallinischen Saum zeigt, und nach dem Erkalten mit Natriumkarbonat versetzt. Allmählich bildet sich am Rande eine bräunliche Trübung und in dieser entstehen im günstigsten Falle bräunlich durchscheinende, sehr fein ausgearbeitete

[1]) Man fällt das Brucin aus der Mutterlauge mittelst Na_2CO_3, wäscht aus, löst in Salzsäure und prüft mit $PtCl_4$. Wenn Natriumferrocyanid angewendet wurde, erhält man ein brauchbares Resultat.

Pinsel und Fächer von Brucinhydrat (36, a, Fig. 49), welche höchst charakteristisch sind. Bleibt die Krystallbildung aus, was nur allzuhäufig vorkommt, so lasse man in gelinder Wärme verdunsten, trenne das Brucin durch Ausziehen mit kaltem Wasser von dem Rest des Strychnins und gehe zu d über.

d. Der alkalische Auszug (a und c), welcher das Brucin enthält, wird mit Salzsäure angesäuert, auf das ursprüngliche Volumen des Probetropfens eingeengt und mit einem Tröpfchen Platinlösung versetzt. War Brucin im Verhältnis 1:4000 zugegen, so erfolgt Ausscheidung charakteristischer Prismen (36, b) in weniger als zwei Minuten, anderenfalls läfst man eintrocknen und feuchtet den Rückstand durch Anhauchen an. Die beschriebene Scheidung liefs sich in einem Tropfen, welcher 0,2 μgr Brucin und 0,2 μgr Strychnin enthielt, ohne Anstofs durchführen; mit 0,1 μgr wurde sie unsicher.

e. Für sehr kleine Quantitäten der gemengten Alkaloïde (0,2 μgr und darunter) kann man versuchen, ohne vorhergehende Scheidung mit Platinichlorid zu reagieren. Macht man den Versuch in neutraler oder sehr schwach angesäuerter Lösung, so wird man bald bemerken, dafs ungewöhnliche Krystallgebilde auftreten. Im allgemeinen zeigen sie die gestreckten prismatischen Formen des Brucinchloroplatinats, haben aber dabei die Neigung, sich an den Enden buschig zu verästeln und auszubreiten. Das Strychninchloroplatinat kommt später und spärlicher zur Krystallisation; am zahlreichsten sind krystallinische Körner (10 μ), seltener sind Quadrate mit eingebuchteten Kanten (25 μ) und gut ausgebildete rechtwinklige Plättchen. Durch einen gröfseren Zusatz von Salzsäure kann der Verlauf der Krystallbildung umgekehrt werden; die Krystallisation des Brucinchloroplatinats wird hierdurch verzögert und damit gelangen die Krystalle der Strychninverbindung zu besserer Ausbildung und Wahrnehmung. Die kleinsten Kryställchen sind nun fast kugelförmig, die gröfseren erscheinen als Würfel mit eingedrückten Kanten und Flächen, so dafs man auf die Möglichkeit von Verwechselung mit den Chloroplatinaten von Kalium und Ammonium Bedacht nehmen mufs. Das Brucinchloroplatinat ist wieder leicht zu erkennen; seine Krystalle sind ziemlich dicke Stäbe, oft dem Anschein nach aus je drei dünneren Prismen zusammengesetzt; daneben treten pilzförmige und hantelförmige Gebilde auf, viermal so grofs als die Würfel der Strychninverbindung. Diese Reaktion war in einem Tröpfchen, welches 0,1 μgr von jedem der beiden Alkaloïde enthielt,

noch in befriedigender Weise auszuführen. Die Grenze ist bei 0,05 μgr zu setzen.

f. Sind neben Strychnin und Brucin Ammonium- oder Kaliumsalze in beträchtlicher Menge zugegen, so ist man genötigt, zu den weniger charakteristischen Reaktionen mit Mercurichlorid zu greifen (35, d; 36, c). In Lösungen, welche Strychnin und wenig Brucin enthalten, entstehen nach Zusatz von Mercurichlorid aufser den stark lichtbrechenden Nadeln und Spiefsen des reinen Strychninchloromercurats schwach umrissene glashelle blumenähnliche Rosetten, in deren Mitte sich bisweilen ein Stern stark brechender Nadeln befindet. Sind Strychnin und Brucin in gleicher Menge zugegen, so erscheint das Chloromercurat des letzteren in Gestalt bräunlicher Sphäroide (50—80 μ), oft mit sehr deutlichem schaligen Aufbau. An Empfindlichkeit steht diese Reaktion der vorhergehenden nach. Durch Kaliumbromid kann die Empfindlichkeit gesteigert werden; bei Anwendung von Kaliumjodid kann sie weiter gehen, als mit Platinichlorid, allerdings nur für Strychnin, denn das Brucinjodomercurat tritt stets als unkrystallisierbare schwärzlich braune Trübung auf.

g. Kaliumbichromat erwies sich, wie bereits unter b bemerkt wurde, als ungeeignet für die Erkennung von Brucin neben Strychnin.

Das Sulfocyanat des Strychnins ist so viel weniger löslich als die analoge Verbindung des Brucins, dafs Trennung der beiden Alkaloïde mittelst Kalium- oder Ammoniumsulfocyanat thunlich ist. Jedoch mufs man auf das Krystallisieren des Strychninsulfocyanats recht lange warten und ist nachher mit der Abscheidung des Brucins in einiger Verlegenheit. Nach Flückiger kann Strychnin durch Eintrocknen der Lösung seines Acetats abgeschieden werden, während das essigsaure Salz des Brucins kaum merklich zersetzt wird. Für mikrochemische Anwendung scheint diese Methode nicht geeignet. Bei Versuchen mit den Acetaten und Formiaten blieb neben krystallisiertem Strychnin stets viel Brucin ungelöst, bisweilen krystallisiert, gewöhnlich in Gestalt feinkörniger Häutchen. —

Alkaloïde des Opiums.

(Morphin, Codeïn, Thebaïn, Narcotin, Narceïn, Papaverin.)

Der Einteilung in Gruppen ist das ungleiche Verhalten der Acetate bei Siedhitze zu Grunde gelegt. Allerdings läfst die Grenze sich nicht mit aller gewünschten Schärfe ziehen, da verdünnte Lösungen

von Thebaïnacetat bei Siedhitze nach kurzer Zeit einen kleinen Anteil des Alkaloïds fallen lassen, während andererseits Lösungen von Papaverinacetat durch mehrmaliges Aufkochen nicht vollständig zersetzt werden. Ich würde die Scheidung mittelst der Acetate fallen lassen, wenn mir ein Verfahren bekannt würde, welches mit ebensowenig Aufwand von Zeit und Mühe zu einer schärferen Gruppenteilung führte.

A. Alkaloïde, deren Acetate durch Kochen und vorsichtiges Abdampfen ihrer Lösungen in Wasser nicht zersetzt werden. Morphin, Codeïn, Thebaïn.

38. Morphin.

a. Das Morphin krystallisiert ziemlich leicht, in Formen des rhombischen Systems, welche je nach dem Lösungs- oder Fällungsmittel verschieden ausgebildet sein können. Es ist ebenso leicht zu sublimieren wie Strychnin; die pulverigen Beschläge sind mit Ammoniak zum Krystallisieren zu bringen. Das Alkaloïd löst sich in 1000 T. Wasser, in 117 T. Ammoniak, sehr leicht in Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd, in Kalkwasser und in verdünnten Säuren. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht (40 T.), in Äther, Chloroform und Benzen ist es fast unlöslich.

Aus alkalischen Lösungen kann es durch Zusatz von Ammoniumkarbonat abgeschieden werden, und krystallisiert dann besonders leicht und in besonders charakteristischen Formen. Läfst die Krystallisation auf sich warten, so kann sie durch gelindes Erwärmen herbeigeführt werden. Es entstehen Krystallskelette, welche denen des Ammoniummagnesiumphosphats ähnlich sehen; sie können zu gegitterten Gebilden und auch zu vollkommenen rechtwinkligen Prismen auswachsen. Prismatische Krystalle messen 150—300 μ, sie zeigen starke negative Doppelbrechung und gerade Auslöschung. Die gegitterten Aggregate können eine Länge von 2000 μ erreichen.

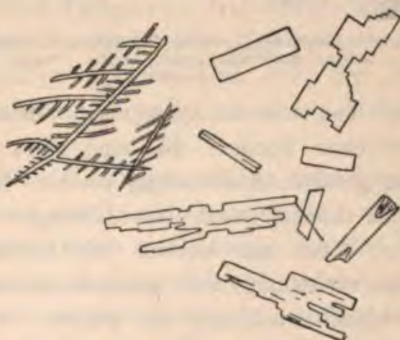


Fig. 51. Morphin, durch Ammoniumkarbonat aus alkalischer Lösung gefällt. 30:1.

Bei Fällung aus sauren Lösungen ist die Krystallbildung

weniger sicher. Oft erfolgt pulverige Abscheidung, welche geraume Zeit in diesem Zustande verbleiben kann. Die Krystallbildung kann durch Reiben mit einem Platindraht, durch Zusatz von wenig Alkohol und durch gelindes Erwärmen befördert werden, jedoch mufs man mit dem letztgenannten Mittel vorsichtig umgehen, da Erwärmung bis nahe zum Aufkochen den Niederschlag zu öligen Tropfen umwandelt, welche lange Zeit im Zustande der Überschmelzung verharren können. Ammoniak bringt Krystallgebilde hervor, welche den oben beschriebenen ähnlich sehen. Sind Ammoniumsalze in beträchtlicher Menge zugegen, so wird der Erfolg ungewifs, es kann sogar vorkommen, dafs ein starker Niederschlag nach einiger Zeit wieder verschwindet. Sicherer ist die Fällung mit Natriumkarbonat. Natriumbikarbonat fällt langsam; in Lösungen, welche ein wenig freie Säure enthalten, kann es mehr als fünf Minuten dauern bis ein Niederschlag entsteht. Die Krystalle, welche man mit diesem Fällungsmittel erhält (Fig. 51, 1), zeigen die einfachsten Formen, meistens ein kurzes Prisma, mit einem Doma zu einer Pseudopyramide kombiniert (60—100 μ). Später erfolgt Auswachsen in der Richtung der Diagonalen zu tonnenförmigen Gebilden und zu gebogenen Stäben und Kreuzrosetten, die 1500 μ erreichen können. Sie sind stark doppelbrechend, in der Richtung der gröfsten Ausdehnung positiv. Natriumkarbonat fällt schneller, doch können verdünnte Lösungen auch mit diesem Fällungsmittel eine Weile klar bleiben. Die Krystalle (Fig. 51, 2) sind prismatisch, teils rechteckig, teils gestreckt sechseckig, oft 400—500 μ lang. Die Rechtecke sind optisch positiv, weit stärker polarisierend als die optisch negativen Sechsecke. Aus konzentrierten Lösungen setzen sich auch sternförmige und sphärolitische Aggregate ab, welche in unreinen Lösungen, wie man sie durch Ausziehen von Opium erhält, vorherrschend auftreten. Stets bleibt die Flüssigkeit lange nach dem Beginn der Krystallbildung in dem Zustande einer übersättigten Lösung. Reibt man das Glas mit einem Platindraht, so



Fig. 52. Morphin, 1. durch $NaHCO_3$; 2. durch Na_2CO_3 aus Lösung des Chlorhydrats gefällt. Vergr. 1 = 90 : 1, 2 = 60 : 1.

bedecken sich die geriebenen Stellen mit kleinen prismatischen Krystallen (40—60 μ).[1])

b. Mercurichlorid bewirkt in sauren Lösungen von Morphin eine Trübung, welche alsbald krystallinisch wird. Sie wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure leicht gelöst, bei dem Erkalten entstehen am Rande des Probetropfens Garben und Fächer von spiefsigen Krystallen (bis 500 μ), welche an Bleichlorid erinnern. Empfindlicher und charakteristischer fällt die Reaktion aus, wenn Kaliumbromid zugesetzt wird. Es entsteht dann eine starke, bräunlich durchscheinende Trübung und in dieser erscheinen nach kurzer Zeit Pinsel und zierlich verzweigte Rosetten (600—800 μ), welche durch ihr feinfaseriges Gefüge und durch ihre bräunliche Färbung an Pinsel und Fächer von Antimonyloxalat erinnern. Das Bromomercurat ist in Wasser und in stark verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich und besitzt trotz des zarten Gefüges der Rosetten grofse Krystallisationsfähigkeit. Durch diese Eigenschaften empfiehlt es sich für die Aufsuchung von Morphin in Gemischen, worin andere Reaktionen versagen.



Fig. 53. Morphin, c Chloromercurat, b Bromomercurat. 60:1.

c. Morphintetrajodid kann aus Lösungen, welche freie Essigsäure enthalten, gefällt werden, wenn der Gehalt an freier Säure nicht gar zu grofs ist. Als Fällungsmittel dient eine Lösung von Jod in Kaliumjodid, oder man setzt zunächst Kaliumjodid und nachher ein wenig Kaliumnitrit zu. Hat man mit sehr kleinen Mengen von Morphin zu thun, so wird zweckmäfsig statt Kaliumnitrit Wasserstoffsuperoxyd angewendet, wovon man wiederholt einzelne Tröpfchen zufügt. Wesent-

[1]) Aus neutral reagierender Lösung von Morphinchlorhydrat wird durch Na_2SO_4 Morphin abgeschieden. Bei reichlichem Zusatz von Na_2SO_4 kann die Fällung nahezu vollständig werden. Weit stärkere Wirkung derselben Art erhält man mit Natriumphosphat.

liche Bedingung ist ein Übermafs von Kaliumjodid. Zuerst fällt ein gelblich rotes, später bräunlich rotes Pulver, welches sich von einzelnen Punkten aus in Krystalle umwandelt. Durch kleine Zusätze von Essigsäure und Alkohol, sowie durch wiederholtes sehr gelindes Erwärmen kann der Krystallbildung nachgeholfen werden. Die Krystalle des Tetrajodids sind flache Prismen mit schiefer Endfläche (55°), blutrot bis bräunlichrot, sehr dünne Krystalle gelblichrot, ganz wie Krystalle von Silberbichromat. Sie zeigen negative Doppelbrechung, gerade Auslöschung und sehr schwachen Dichroismus von gelblichrot zu bräunlichrot. Die einzelnen Krystalle messen 120—150 μ, Krystallaggregate nicht selten 600—700 μ. Ist zu wenig freies Jod zugegen, so erscheinen aufserdem lange bernsteingelbe Nadeln, zumal am Rande des Probetropfens.

39. Codeïn.

a. Codeïn ist leichter löslich als Morphin (in 80 T. Wasser, in 60 T. Ammoniak, in Alkohol, Äther und Chloroform) und hat stärker basische Eigenschaften. Aus sauren Lösungen wird es durch Ammoniak schwierig und unvollständig gefällt. Alkalien und die Karbonate der Alkalimetalle fällen das Codeïn aus Lösungen in Säuren; in konzentrierten Lösungen der Alkalien ist es fast unlöslich. Es scheidet sich in ölähnlichen Tropfen ab, die nach langer Zeit fest und krystallinisch werden. Natriumbikarbonat läfst Lösungen von Codeïn zunächst klar, nach kurzer Zeit entsteht am Rande des Probetropfens eine schwärzliche Trübung und in dieser bilden sich dicke rhombische Prismen (100—400 μ lang, 10—40 μ dick), welche Krystallen von Calciumtartrat gleichen. Sie zeigen fast immer die Kombination des Prismas mit einem Doma und haben recht starke negative Doppelbrechung.

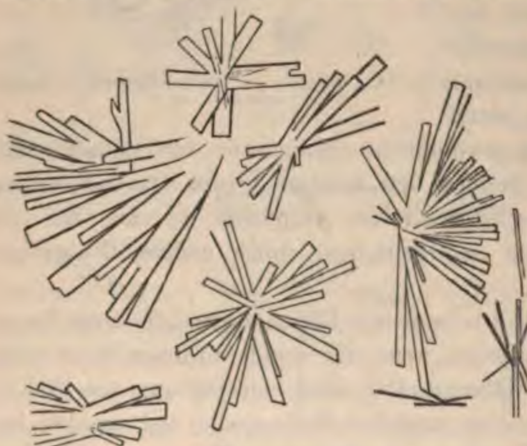


Fig. 54. Codeïn, durch $NaHCO_3$ abgeschieden. 90:1.

b. Ammoniumsulfocyanat bewirkt in Lösungen von Codeïnsalzen Ausscheidung von schön ausgebildeten farblosen Prismen mit nahezu quadratischem Querschnitt und schiefer Endfläche, welche eine Länge von 2 mm erreichen können. Sie sind oft zu sternförmigen Aggregaten verwachsen, zeigen starke negative Doppelbrechung und gerade Auslöschung. Diese Verbindung würde wegen der schönen Ausbildung der Krystalle und, weil keins der anderen Opiumalkaloïde mit Ammoniumsulfocyanat krystallisierende Niederschläge liefert, von grofsem Wert für die Nachweisung von Codeïn sein, hätte sie nicht eine ausgesprochene Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Man thut deshalb gut, vor dem Zusatz des Reagens den Probetropfen soweit wie möglich einzuengen und denselben, wenn die Reaktion ausbleibt, eintrocknen zu lassen. Für die Beobachtung wird dann ein Tröpfchen Wasser zugefügt, um die störenden Ammoniumsalze aufzulösen. Freie Essigsäure ist nur in grofsem Übermafs störend.

c. Jod, in Kaliumjodid gelöst, bringt in Lösungen von Codeïnsalzen eine ähnliche Trübung und Krystallbildung hervor, wie in Lösungen von Morphinsalzen. Man kann auch in Lösungen, welche freie Essigsäure enthalten, Kaliumjodid und Kaliumnitrit, für kleine Mengen von Codeïn Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd anwenden. Die Krystalle des Codeïntrijodids sind rötlichgelbe bis rotbraune Rauten (55°), Sechsecke (125°) und Dreiecke, oft zu radialen Aggregaten gruppiert. Sie sind kürzer und dicker als die Krystalle des Morphintetrajodids und unterscheiden sich vor allem durch starken Dichroismus, in der Halbierungslinie des Winkels von 125° hellgelb, senkrecht zu derselben lebhaft rotbraun. Diese Eigenschaft würde für die Erkennung von Codeïn neben Morphin wertvoll sein, wenn die Krystallbildung sich mit Sicherheit herbeiführen liefse, was bei kleinen Mengen von Codeïn nicht immer der Fall ist. Am sichersten gelangt man zum Ziel, wenn man sogleich nach dem Auftreten der Trübung etwa 20 Prozent Alkohol zufügt, von Zeit zu Zeit gelinde erwärmt und Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Anteilen zusetzt.

d. Empfindlicher und zuverlässiger sind die Reaktionen, welche man mittelst Mercurichlorid erhalten kann. Dies Reagens bringt in Gegenwart von freier Salzsäure einen fast undurchsichtigen feinpulverigen Niederschlag hervor, welcher sich in rhombische Krystalle (20—200 μ) und Krystallsterne (200—400 μ) umwandelt. Sie haben Ähnlichkeit mit Krystallen von Codeïn, und können unter Umständen

auch mit den mehr spiefsig geformten Krystallen von Morphinchloromercurat verwechselt werden. Auf Zusatz von Kaliumbromid erfolgt schwärzliche Trübung in Lösungen, welche zu verdünnt sind, um mit blofsem Mercurichlorid Veränderung zu zeigen. Ganz dieselbe feinkörnige Trübung zeigen Lösungen von Thebaïn, etwas mehr bräunlich durchscheinende Niederschläge erhält man in Lösungen von Narkotin und Narceïn. Sie lösen sich alle bei dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.



Fig. 55. Codeïn, Bromomercurat. 60:1.

Bei dem Erkalten kommen die Niederschläge von Thebaïn, Narkotin und Narceïn unverändert zum wieder Vorschein, während das Bromomercurat des Codeïns stark lichtbrechende Kryställchen (40—100 μ) von demselben Typus wie die des Chloromercurats bildet. Dünne Stäbchen und Sterne erscheinen undurchsichtig, in durchgehendem Licht schwarz. Oft sind sie in auffallender Weise symmetrisch gekrümmt, wie die Speichen von Schwungrädern.

Stark verdünnte Lösungen können nach dem Zusatz der Reagentien ohne Nachteil konzentriert werden, es kommen dann oftmals die krummen undurchsichtigen Krystallgebilde ohne vorhergehende pulverige Ausscheidung zum Vorschein.

40. Thebaïn.

a. Lösungen von Thebaïn in verdünnter Essigsäure können mit einiger Vorsicht zur Trocknis abgedampft werden, ohne dafs Zersetzung des Alkaloïds eintritt. Ein Verlust an Essigsäure und Ausscheidung einer kleinen Menge von Thebaïn ist kaum zu verhüten. Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, erleiden bei dem Erhitzen leicht eine Veränderung, derart, dafs ein amorphes Alkaloïd entsteht, welches, wie Morphin, von Kaliumhydroxyd gelöst wird. — Aus den Lösungen seiner Salze wird das Thebaïn durch Ammoniak, Kaliumhydroxyd und wenn keine freie Säure zugegen ist, auch durch Natriumkarbonat sogleich gefällt. Natriumbikarbonat wirkt langsamer, doch fällt es das Thebaïn vor dem Morphin, ziemlich gleichzeitig mit Codeïn. Das Thebaïn wird meistens in Krystallen abgeschieden, sollte dies einmal nicht der Fall sein, so kann die Krystallbildung leicht durch Erwärmen mit einem kleinen Zusatz von Alkohol eingeleitet werden.

ie Krystalle sind farblose quadratische Täfelchen oder kurze Recht-ke (25—40 μ), welche, über einander greifend, schuppige Prismen 00 μ) bilden können, mit ziemlich schwacher gativer Doppelbrechung und gerader Aus-schung.



Fig 56. Thebaïn durch KOH aus Lösung d. Chlorhydrats gefällt. 130 : 1.

b. Weinsteinsäure, im Übermafs zuge-tzt, bewirkt Ausscheidung von Garben dünner adeln (100—150 μ). Diese Reaktion ist recht arakteristisch, versagt aber leicht, wenn grofse engen von Morphin und Narkotin zugegen id, da das Bitartrat von Thebaïn nicht zu den sonders schwerlöslichen Verbindungen gehört (löslich in 130 T. asser).

c. Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd bringen in hwach angesäuerten Lösungen von Thebaïn eine starke bräunliche rübung hervor. Ist Kaliumjodid in Übermafs zugegen, so entstehen ach einiger Zeit schön violette Rosetten feiner Nadeln, zumal am ande des Probetropfens. Nach längerer Zeit kann die Farbe der-lben in das Weinrote gehen, ein abermaliger Zusatz von Wasser-offsuperoxyd färbt sie dann blauviolett. Diese Reaktion ist sehr harakteristisch, aber leider nicht mit Sicherheit herbeizuführen.

B. Alkaloïde, deren Acetate durch Erhitzen und Abdampfen ihrer ösungen in Wasser zersetzt werden. Narkotin, Narceïn, Papaverin.

41. Narkotin.

a. Narkotin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und ziemlich icht in konzentrierter ssigsäure. Beide Lösungen önnen, wenn sie freie Säure thalten, erwärmt werden, hne Zersetzung zu er-iden; unter dem Ab-ampfen pflegen sich aus ösungen in Essigsäure nzelne grofse prismatische rystalle abzuscheiden. Lö-ngen des Acetats, die nur enig freie Essigsäure enthalten, setzen bei gewöhnlicher Temperatur



Fig. 57. Narkotin, 1. durch Kochen, 2. durch Na_2CO_3 abgeschieden. 60 : 1.

langsam, sehr schnell bei Erwärmen auf 100° Krystalle ab. Aus Lösungen des Chlorhydrats, die keine freie Säure enthalten, kann das Narkotin bei gewöhnlicher Temperatur durch reichlichen Zusatz von Natriumacetat gefällt werden, als ein pulveriger Niederschlag, welcher nach einigen Minuten in kleine prismatische Krystalle verwandelt ist. Sehr schnell erfolgt diese Umwandlung auf Zusatz von ein wenig Alkohol. Das Narkotin bildet glashelle scharf ausgebildete dünne Prismen (100—150 μ), die groſse Neigung haben, sternförmige Verwachsungen (300 μ) einzugehen. Sie besitzen starke negative Doppelbrechung und gerade Auslöschung.

b. Mercurichlorid bringt einen feinpulverigen Niederschlag hervor, welcher durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gelöst wird und bei dem Erkalten unverändert wieder zum Vorschein kommt.

Kaliumferricyanid giebt einen bräunlich durchscheinenden Niederschlag, welcher sich in warmer verdünnter Salzsäure löst und am Rande des Tropfens wieder erscheint.

Jod, in Kaliumjodid gelöst, giebt starken gelbbraunen Niederschlag. Krystalle von Narkotin werden durch Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd gelb gefärbt, ohne Dichroismus zu zeigen.

42. Narceïn.

a. Narceïn wird von Salzsäure leicht aufgelöst, doch ist von diesem Lösungsmittel nur mit Vorsicht Gebrauch zu machen, da das Alkaloïd durch freie Salzsäure noch leichter verändert wird als Thebaïn. Es geht bei dem Erwärmen mit einem Übermaſs von Salzsäure in eine amorphe Substanz über, welche von Alkalien und auch von Karbonaten der Alkalimetalle gelöst wird. Durch Erwärmen von Lösungen in verdünnter Essigsäure wird Narceïn noch leichter ausgefällt als Narkotin, krystallisiert aber weniger leicht und kann geraume Zeit als bräunlicher Niederschlag oder in Gestalt öliger Tröpfchen am Rande der Probe angehäuft bleiben. Es kann auch durch Natriumkarbonat oder mittelst Natriumbikarbonat aus Lösungen in verdünnten Säuren abgeschieden werden und



Fig. 58. Narceïn, Fällung mit Na_2CO_3. 60:1.

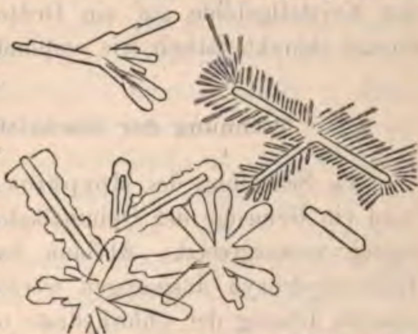
krystallisiert alsdann leichter, aus stark verdünnten Lösungen nachdem dieselben eingeengt sind, als Randsaum. Die Krystalle sind haarförmig, zu Büscheln und Rosetten (300—600 μ) gruppiert, die durch ein trübes bräunliches Aussehen auffallen. Einzelne Krystalle sind seltener, sie erscheinen als außerordentlich dünne Haare, meist an beiden Enden zugespitzt.

b. Auf Zusatz von Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd nehmen Krystalle von Narceïn eine lebhaft blaue Färbung an. Ein grosses Übermaß von Jod färbt sie braun. Die Färbung kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Blau gefärbte Rosetten von Narceïn zeigen höchst auffallenden Dichroismus: Achsenfarbe dunkelbau, Basisfarbe blaß gelbbraun. Der Gegensatz der Farben ist so stark, daß die Reaktion 300fache Vergrößerung verträgt und noch auf sehr kleine Büschel von Krystallnädelchen angewendet werden kann. Das blaue Narceïnjodid ist schwer löslich in verdünntem Alkohol und kann durch dieses Mittel von beigemengten braunen Jodverbindungen befreit werden.


Fig. 59. Papaverin, durch Kochen gefällt. 90:1.

43. Papaverin.

a. Papaverin löst sich leichter in Essigsäure als Narkotin und kann nur nach reichlichem Zusatz von Natriumacetat durch Erhitzen vollständig aus der Lösung abgeschieden werden. Es setzt sich in linsenförmigen oder undeutlich sechsseitigen Täfelchen (60 μ) ab, welche oft an den beiden Enden zu kurzen Spitzen ausgezogen sind und infolge mikrolithischen Gefüges ein trübes Ansehen haben. Setzt man während der Krystallisation ein wenig Alkohol zu, so erhalten die Krystalle in einer zweiten Wachstumsperiode borstige Überzüge von zahlreichen kleineren Kryställchen. Ammoniak bewirkt in Lösungen von Papaverinsalzen einen pulverigen Niederschlag, welcher durch Zusatz von Alkohol und gelindes Erwärmen leicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. Die Krystalle sind


Fig. 60. Papaverin, mit Ammoniak gef., durch Alkohol zum Krystallisieren gebracht. 90:1.

gestreckte sechsseitige Täfelchen (60 bis 100 μ), mit schwacher negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung.

b. Kaliumferricyanid bringt in Lösungen von Papaverinsalzen, auch in Gegenwart freier Säuren und bei weitgehender Verdünnung einen feinpulverigen Niederschlag hervor, welcher sich leicht in Alkohol, durch Erwärmen auch in verdünnter Essigsäure löst und langsam zu bräunlich durchscheinenden Sternchen und borstigen Sphäroliten (60—150 μ) krystallisiert. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, verliert aber viel von ihrem Wert wenn Narkotin zugegen ist, welches mit demselben Reagens einen starken pulverigen Niederschlag giebt.

c. Mercurichlorid bewirkt in Lösungen von Papaverin, auch in Gegenwart von freier Salzsäure, einen pulverigen Niederschlag, welcher durch Erwärmen gelöst werden kann und sich schnell in quadratische Täfelchen (60 bis 100 μ) umwandelt, welche zu vierstrahligen Rosetten (400 μ) auswachsen können. Häufig kommen auch Aggregate vor, in welchen die Krystallblättchen in derselben Weise wie die Blätter eines halbgeöffneten Buches zusammengefügt sind. Sie erscheinen je nach ihrer Lage schuppig oder unregelmäfsig sternförmig. Durch Zusatz von Kaliumbromid wird die Empfindlichkeit gesteigert, während die Gröfse der Krystallgebilde auf ein Drittel zurückgeht. Die Reaktion ist ebenso charakteristisch wie empfindlich.

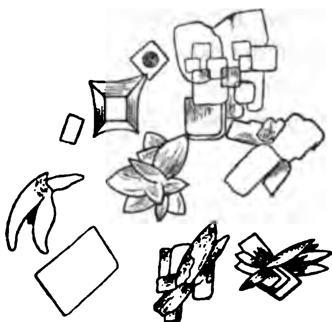


Fig. 61. Papaverin, Chloromercurat. 130 : 1.

Trennung der beschriebenen Opiumalkaloïde.

44. Scheidung des Morphins von den übrigen Alkaloïden. Es wird ein Gemenge der Opiumalkaloïde in krystallisationsfähigem Zustande vorausgesetzt. Alsdann kann das Morphin leicht mittelst Kaliumhydroxyd ausgezogen werden. Man setze zu einer konzentrierten Lösung der Chlorhydrate oder Acetate ein kleines Übermafs von Kaliumhydroxyd, bedecke mit einem Uhrglase und warte ab, bis die unlöslichen Alkaloïde krystallinisch geworden sind, was bei Codeïn ziemlich lange dauern kann. Hiernach wird die alkalische Lösung

abgezogen und der Rückstand mit wenig Wasser ausgewaschen. Das Morphin auf diesem Wege vollständig von den übrigen Alkaloïden zu trennen, ist nur möglich, wenn man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd zum Auswaschen benutzen will, da Wasser neben dem Morphin auch viel Codeïn aufnimmt. Aus der alkalischen Lösung wird das Morphin durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonat in charakteristischen Krystallen abgeschieden (38, a). Erhält man statt der erwarteten Krystalle nur einen geringen amorphen Niederschlag am Rande des Probetropfens, so ist dies ein Zeichen von sehr kleinem Gehalt der Lösung an Morphin. Man übersättige die Probe mit Salzsäure und prüfe mit Mercurichlorid und Kaliumbromid (38, b).

45. Scheidung des Codeïns von Morphin. Um kleinere Mengen von Codeïn neben Morphin zu erkennen, versuche man zunächst das Codeïn aus einer Lösung der Chlorhydrate durch Zusatz von Natriumbikarbonat in Krystallen abzuscheiden (2, a). Krystallisiert hierbei zu viel Morphin aus, so kann man versuchen, den gröfsten Teil desselben durch Fällung mit Ammoniak oder mit Natriumkarbonat fortzuschaffen. Nachdem das Morphin krystallinisch geworden ist, kann das Codeïn mit einer kleinen Menge von Morphin durch Wasser ausgezogen werden. Die erhaltene Lösung wird mit einem kleinen Übermafs von Salzsäure eingeengt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Natriumbikarbonat geprüft. Um auf diesem Wege zum Ziel zu gelangen, mufs die Krystallisation des Morphins abgewartet werden, anderenfalls kann viel Morphin mit dem Codeïn in Lösung gehen. — Sicherer und auch schneller fördernd ist es, mit Natriumkarbonat eintrocknen zu lassen und hiernach das Codeïn mit Chloroform auszuziehen. Ist sehr wenig Codeïn neben viel Morphin zugegen, so trocknet man das Gemenge in dünner Schicht in einem Glasröhrchen von 1,5—2 mm innerem Durchmesser, was durch gelindes Erwärmen und Durchsaugen von Luft leicht zu bewerkstelligen ist. Alsdann werden einige Tropfen Chloroform aufgesaugt, die man etwa zwei Minuten lang einwirken läfst und hiernach in kleinen Tröpfchen zum Verdunsten auf denselben Fleck eines Objektträgers bringt. Chloroform macht hierbei ebensowenig Schwierigkeit wie Benzen. Der Verdunstungsrückstand ist nur spurenhaft krystallinisch oder amorph. Er wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumbikarbonat (39, a) oder wenn nur ein Anflug zurückgeblieben war, mit Mercurichlorid und Kaliumbromid geprüft (39, d). Die

Reaktion mit Ammoniumsulfocyanat (39, b) ist weniger zu empfehlen, da es schwer hält, für weitere Prüfungen das Codeïn aus dem Reaktionsprodukt in genügender Reinheit wieder abzuscheiden. Es sei noch bemerkt, dafs Thebaïn, wenn dasselbe in dem Gemenge von Alkaloïden zugegen sein sollte, sich mit dem Codeïn in Chloroform löst, und später bei der Prüfung mit Natriumbikarbonat neben demselben auskrystallisiert (40, a).

46. Gruppenteilung mittelst Essigsäure. Narkotin, Narceïn, Papaverin.

a. Liegt ein durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln erhaltenes Gemenge der Alkaloïde vor, so löst man dasselbe durch Erwärmen mit ziemlich starker Essigsäure und verdampft vorsichtig bis nahe zur Trocknis. Hat man eine Lösung der Chlorhydrate, so fragt es sich, ob freie Salzsäure in erheblicher Menge zugegen ist. Wäre dies der Fall, so würde man Gefahr laufen, durch Abdampfen Narceïn und Thebaïn in amorphe Alkaloïde überzuführen. Man mufs in diesem Fall die Alkaloïde durch Abdampfen mit Natriumkarbonat und Ausziehen mit Alkohol abscheiden, um sie aufs neue in möglichst wenig Säure zu lösen. Ein kleines Übermafs von Salzsäure kann durch vorsichtiges Abdampfen beseitigt werden. Schliefslich setzt man unter Umrühren Natriumkarbonat in kleinen Anteilen zu, bis bleibende Trübung auftritt, welche dann durch vorsichtiges Zufügen von Essigsäure wieder bis auf einen geringen Rest beseitigt wird.

b. Durch Erwärmen der trüben Flüfsigkeit wird dieselbe geklärt und läfst dabei einen krystallinischen Niederschlag fallen, welcher meistens aus farblosen Stäbchen von Narkotin (41, a) zusammengesetzt ist. Nach längerem Abwarten können am Rande bräunliche Nadeln von Narceïn (42, a) auskrystallisieren, welches sich in Wasser leichter löst als die übrigen Opiumalkaloïde, Codeïn ausgenommen. Ist nur wenig Narkotin zugegen, so kann der Niederschlag auch linsenförmige Kryställchen von Papaverin (43, a), nach länger anhaltendem Erhitzen sogar etwas Thebaïn enthalten, da das Acetat des Thebaïns durch Eintrocknen teilweise zersetzt wird. Man erwärme deshalb nur kurze Zeit und treibe das Erhitzen nicht bis zum Sieden. Auch warte man nach dem Erkalten nicht zu lange mit dem Abziehen der Flüssigkeit und dem Auswaschen, um dem Auskrystallisieren von Narceïn zuvorzukommen.

c. Die abgezogene Lösung wird mit so viel Natriumacetat ver-

setzt, dafs sie ein milchiges Ansehen erhält und hiernach gelinde erwärmt. Nimmt die Trübung dabei zu, so wartet man bis dieselbe krystallinisch geworden ist. Bleibt sie schwach, so erhitzt man bis zu beginnendem Aufkochen. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, hauptsächlich aus Papaverin bestehend (43, a). Mit demselben kann sich ein Rest von Narkotin absetzen, und unter Umständen, die bereits unter b erwähnt sind, auch Thebaïn. Eine bräunliche Trübung am Rande des Tropfens weist auf Narceïn. Da es von Papaverin leicht zu trennen ist, sucht man es in diesem Niederschlage anzuhäufen. Erwärmen und Zusätze von Alkohol nützen wenig, man lasse bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, bis die bräunlichen Haarbüschel kein weiteres Wachstum wahrnehmen lassen. Alsdann wird die Flüssigkeit abgezogen und der krystallinische Rückstand mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen. Aus demselben zieht zehnprozentige Essigsäure Papaverin und etwa mit demselben niedergefallenes Thebaïn aus, während das Narceïn und zum gröfsten Teil auch das Narkotin zurückbleibt. Chloroform nimmt das letztere auf und läfst das Narceïn ungelöst. Statt mit Essigsäure auszuziehen, kann man nach dem Trocknen Chloroform anwenden, welches Narkotin, Papaverin und Thebaïn mit Leichtigkeit löst. Man gelangt so auf kürzestem Wege zu Präparaten, welche sich für die Reaktion mit Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd (42, b) vortrefflich eignen.

d. Hat man verdünnte Essigsäure zum Ausziehen des Papaverins benutzt, so wird dieselbe bis auf einen kleinen Rest verdampft, zu dem Rückstand wird ein grofser Tropfen Wasser gesetzt und hiernach der Versuch gemacht, durch mehrmaliges Aufkochen Papaverin und Thebaïn in erkennbaren Krystallen abzuscheiden. Gelingt dies nicht und vermutet man dennoch die Anwesenheit beider Alkaloïde, so mufs man einengen und ziemlich viel Weinsteinsäure zusetzen, um das Thebaïn als Bitartrat (40, b) abzuscheiden. Hatte man statt der Essigsäure Chloroform angewendet, so kann der Verdunstungsrückstand Papaverin, Narkotin und Thebaïn enthalten. Man zieht aus demselben mit verdünnter Essigsäure Papaverin und Thebaïn (nebst etwas Narkotin) aus und verfährt mit dem Auszug in der angegebenen Weise. Um auf Papaverin zu prüfen, säuert man die Flüssigkeit stark mit Salzsäure an, fügt sehr wenig Mercurichlorid zu, nicht mehr als nötig ist, um ein kleines weifses Wölkchen hervorzubringen, dampft auf die Hälfte ein und läfst auf dem Objekttisch erkalten. Nötigen-

falls wiederholt man das Konzentrieren, bis am Rande eine rauchige Trübung auftritt, und in dieser sich quadratische Täfelchen von Papaverinchloromercurat (43, c) bilden. Auf diese Weise ist Papaverin neben viel Narkotin nachzuweisen. Hat man recht wenig Mercurichlorid genommen, so kann die Krystallbildung ohne begleitende Trübung vor sich gehen.

47. Alkaloïde der ersten Gruppe: Thebaïn, Morphin, Codeïn.

a. Die Lösung, welche von dem Niederschlag 46, c abgezogen ist, enthält Morphin und Codeïn, bei richtiger Ausführung der Operationen b und c auch fast alles vorhandene Thebaïn. Sind Narceïn und Papaverin nicht unter c und d gefunden, so müssen auch diese hier gesucht werden, da sie in Gegenwart einer grofsen Menge von Morphin der Fällung entgangen sein können. In diesem Fall ist fraktionierte Fällung mit Natriumkarbonat zu empfehlen. Man setzt der ziemlich verdünnten Flüssigkeit ein Körnchen des Reagens zu, wartet bis der Niederschlag krystallinisch wird, erwärmt auf etwa 50° und durchmustert nach dem Erkalten unter 50—70 facher Vergröfserung. Zuerst fallen Papaverin und Thebaïn aus, später kann am Rande Narceïn auskrystallisieren. Geschieht dies, so mufs man mit Vorsicht und in längeren Zwischenräumen konzentrieren, um das Narceïn möglichst vollkommen krystallisiert zu erhalten. Man reinigt es mit Wasser und nachher mit Chloroform. Die Fällung des Morphins wird durch das Erscheinen längerer Prismen und unregelmäfsiger Sterne angezeigt. Man läfst sie mit einem Übermafs von Natriumkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende gehen; nur in dem Fall, dafs die Beobachtung durch Anhäufung von pulverigem Niederschlag erschwert würde, greife man zu Alkohol und Erwärmen.

b. Gelingt es nicht, charakteristische Krystalle von Morphin aufzufinden, so prüfe man einen kleinen Teil der Lösung mit Kaliumbromid und Mercurichlorid auf Morphin (38, b) und Codeïn (39, d). Der Rest wird zur Trocknis abgedampft und nach 45 auf Codeïn untersucht. Spuren von Papaverin und Thebaïn, welche bis hierher in Lösung geblieben sind, werden mit dem Codeïn ausgezogen und können aus dem Verdunstungsrückstand durch Ausziehen des Codeïns mittelst Wasser abgeschieden werden.

48. Untersuchung von Opium und Opiumextrakten. Die Untersuchung von Opium wird sich meistens auf die Nachweisung von Morphin und Narkotin beschränken und erfordert alsdann wenig

Zeit und Material. Von Opium nehme man etwa 2 mgr, entsprechend 0,2 mgr Morphin und 0,1 mgr Narkotin, von einfachen Extrakten und Tinkturen nach Verhältnis des Morphingehalts. Zusammengesetzte Opiumpräparate (Tinct. Opii crocata u. dgl.) sind schwieriger zu behandeln, doch kann man sich auch bei diesen das Ausschütteln sparen, wenn man die doppelte Menge in Arbeit nimmt und für die Krystallisation des Morphins zehn Minuten Zeit zulegt.

a. Das gröblich gepulverte Opium wird in einem kleinen Achatmörser mit verdünnter Salzsäure und ein paar Tröpfchen Alkohol befeuchtet und mit dem gleichen Volumen Pfeifenthon bis zum Eintrocknen verrieben. Hiernach reibt man die Masse mit Wasser zu einer dünnen Milch an, die am besten in einem Reagierröhrchen von 7—10 mm Durchmesser mittelst einer Centrifuge zum Absetzen gebracht wird. Erzielt man keine vollständige Klärung, so wird die schwach getrübte Flüssigkeit filtriert und auf 0,2 kcm eingeengt. Mit mehr Aufwand von Zeit und Material kann die Klärung auf einem grofsen Objektträger durch Erwärmen und Dekantieren ausgeführt werden. Filtrieren ohne vorhergehendes Abschleudern oder Dekantieren ist ausgeschlossen, da der Thonbrei schnell die Poren des Filtrierpapiers verstopft. Mit Hilfe des Abschleuderns gelangt man in fünf Minuten zum Ziel. Dies einfache und schnelle Verfahren liefert eine blafsgelb gefärbte Lösung, aus welcher das Morphin gut krystallisiert. Eine zweite Behandlung mit Thon bringt wenig Vorteil, ebensowenig ein stärkerer Zusatz, welcher das Dekantieren aufserordentlich erschwert.

b. Die blafsgelbe Lösung wird auf dem Objektträger bei gelinder Wärme zur Trocknis gebracht, der Rückstand in einem grofsen Tropfen Wasser gelöst und die Lösung mit einem reichlichen Zusatz von Natriumacetat erwärmt. Hierbei scheidet sich N a r k o t i n ab, mit einigen Flocken von braunem Farbstoff. Findet man nach zwei Minuten keine deutlichen Stäbchen, so zieht man die Lösung ab, löst den Rückstand in sehr wenig Salzsäure, dampft ab, löst in Wasser und kocht mit Natriumacetat und einer Spur Essigsäure. Die Krystalle von Narkotin erscheinen bei diesem Verfahren am Rande des Tropfens, in derselben Weise, wie Krystalle von Calciumsulfat. Die Grenze wurde bei 0,4 mgr Opium gefunden, etwa 20 μgr Narkotin entsprechend.

c. Die abgezogene Lösung wird nach Zusatz von Wasser wieder-

holt zum Kochen gebracht. Setzt sie kein Narkotin mehr ab, so kann man zur Abscheidung des Morphins übergehen. Man fügt zu der mäſsig konzentrierten Flüssigkeit ein Körnchen Natriumkarbonat und läſst der Krystallisation zwei bis drei Minuten Zeit. Sind alsdann noch keine Ansätze von Krystallbildung zu bemerken, so füge man ein Tröpfchen Alkohol zu und erwärme auf 40°. Öftere Wiederholung dieses Verfahrens nützt wenig. Reiben des Glases mit einem Platindraht führt oft Krystallisation herbei, doch erhält man damit sehr kleine prismatische Krytalle. Von 1 mgr Opium kann man Aggregate von ansehnlicher Gröſse (200 μ) erhalten, die blaſsgelb gefärbt erscheinen. Die Grenze liegt bei 0,15 mgr Opium, entsprechend 15 μgr Morphin.

d. Bleibt die Krystallbildung aus, so löse man in einem kleinen Übermaſs von Salzsäure, setze Mercurichlorid zu, und nachdem dieses durch gelindes Erwärmen gelöst ist, ein wenig Kaliumbromid (38, b). Man erhält bräunliche Sphäroïde und um diese als Centren bräunliche Rosetten. Auf diesem Wege konnte das Morphin von 0,07 mgr Opium nachgewiesen werden.

Zweite Methode.

e. Wenn mindestens 1 mgr Opium in Arbeit genommen wird, kann man ein Viertel der Lösung für unvorhergesehene Fälle absondern und aus dem gröſseren Anteil der Lösung sämtliche Alkaloïde mit einem Übermaſs von Natriumkarbonat niederschlagen. Durch Zusatz von Alkohol und Reiben des Glases sucht man die Krystallbildung so bald wie möglich herbeizuführen und bringt nach Beendigung derselben die Mutterlauge auf einen anderen Objektträger, für den Fall, daſs noch etwas auskrystallisieren sollte. Den krystallinischen Niederschlag erwärmt man mit Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd, trennt die alkalische Lösung von dem unlöslichen Rückstand und wäscht denselben mit einem Tropfen Wasser aus. Der alkalische Auszug wird mit dem Waschwasser vereinigt und das Morphin aus dieser verdünnten Lösung durch Erwärmen derselben mit Ammoniumkarbonat abgeschieden (38, a).

f. Der unlösliche Rückstand enthält vorwiegend Narkotin. Durch zehnprozentige Essigsäure kann aus demselben Papaverin ausgezogen werden, jedoch wird man dies mit weniger als 2 mgr Opium kaum versuchen dürfen. Man dampfe den Auszug ab, löse den Rückstand in verdünnter Salzsäure und erwärme mit einer Spur Mercurichlorid

(46, d), um das Papaverin nachzuweisen. Das Narkotin zieht man mit fünfzigprozentiger Essigsäure aus, verdampft die Lösung bis auf einen kleinen Rest und erhält durch Zusatz von Wasser und abermaliges Erwärmen erkennbare Kryställchen. Oder man löst in verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trocknis, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt das Narkotin durch Zufügen von Natriumacetat und gelindes Erwärmen.

Alkaloïde der Chinarinden.

Von den vielen Basen, welche in Chinarinden aufgefunden worden sind, sollen hier ausführlicher besprochen werden: das Chinin und daneben das Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, welche oft in Chininsulfat des Handels angetroffen werden. Anhangsweise und ohne Angabe von Trennungsmethoden sollen Reaktionen einiger der seltener vorkommenden und weniger untersuchten Chinaalkaloïde zusammengestellt werden.

49. Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

a. Amorphe weiſse Klumpen oder dünne seidenglänzende Nadeln (Hydrat mit $3\,H_2O$), welche bei 57° im Krystallwasser schmelzen. Schmelzpunkt des Anhydrids 176°. Löslich in 1670 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Äther und Benzen. Das Chinin hat stark basische Eigenschaften, mit den meisten Säuren bildet es gut krystallisierende Salze. Leicht löslich: das Nitrat, Chlorhydrat, Bisulfat; schwer löslich das normale Sulfat und das Chromat. Das Oxalat und das Tartrat sind in konzentrierten Lösungen von Kaliumoxalat und Seignettesalz unlöslich. Aus Lösungen von Chininsalzen fällen Alkalien einen feinpulverigen weiſsen Niederschlag, welcher bei dem Erhitzen schmilzt und schwer zum Krystallisieren zu bringen ist. Erst nach stundenlangem Warten findet man Nädelchen von Chininhydrat. Ammoniak befördert die Krystallbildung; sie geht aber auch unter diesen Umständen sehr träge von statten.

b. Für die Erkennung und Abscheidung des Chinins kommt in erster Reihe das schwerlösliche und ausnehmend krystallisationsfähige Sulfat in Betracht. Das normale Sulfat löst sich in 30 T. siedendem, in 780 T. kalten Wassers (nach Hesse in 670 T. Wasser von 6°), das Bisulfat erfordert 11 T. Wasser von 13°, 8 T. Wasser von 22°. Bei dem Erkalten einer heiſsen Lösung des normalen Sulfats, oder

auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumkarbonat zu einer kalten Lösung von Bisulfat erscheinen Krystalle von wasserhaltigem Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$. Die Krystallisation schreitet schnell fort; durch Abkühlen und Umrühren kann sie beschleunigt werden, aber nicht durch Zufügen von Alkohol, weil Chininsulfat hiervon weniger zur Lösung erfordert (105 T.) als von Wasser.[1] Die Krystalle sind lange Nadeln (oft 3 mm lang), an den freien Enden gewöhnlich scharf zugespitzt. Zwischen gekreuzten Nikols zeigen sie starke positive Doppelbrechung mit Auslöschung parallel zu ihrer Längsachse. Durch starke Säuren werden sie leicht gelöst; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt die dem Chininbisulfat eigene blaue Fluorescenz.

c. In zweifelhaften Fällen kann zur Erkennung des Chinins die Bildung von Herapathit (Jodchininsulfat) herangezogen werden. Um der Reaktion die gröfstmögliche Empfindlichkeit zu geben, kann man zunächst ein wenig Chininsulfat, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumnitrit in braunes unkrystallisierbares Superjodid umsetzen. Man fügt ein Tröpfchen Alkohol hinzu, läfst in dünner Schicht eintrocknen und überzeugt sich, dafs keine dichroitischen Krystalle entstanden sind. Hiernach bringt man auf eine lichtbraun durchscheinende Stelle ein Tröpfchen dreissigprozentigen Alkohol und ein Stäubchen der zu untersuchenden Substanz. Enthält dieselbe Chinin, so entsteht nach wenigen Sekunden ein karmoisinroter oder violettlicher Fleck und es bilden sich radialfaserige Scheibchen und verschobene Rauten von derselben Farbe. Die Rauten messen 30—300 μ, sie sind in auffallendem Licht grünlich, metallisch glänzend, in durchgehendem Licht zeigen sie aufserordentlich starken Dichroismus. Dünne Blättchen werden, über dem Objekttischnikol gedreht, abwechselnd farblos und braunviolett, dickere hellgrau und schwarz. In Wasser (richtiger: in stark verdünnter Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure) verläuft die Reaktion

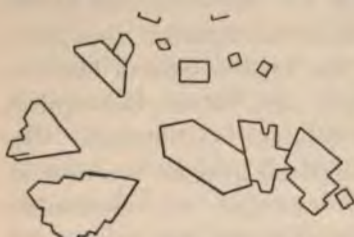


Fig. 62. Chinin-Herapathit. 130:1.

[1]) Fällung aus verdünnten Lösungen des Chlorhydrats mittelst Na_2SO_4 ist unsicher, weil sie leicht zu übersättigten Lösungen führt. Mit Ammoniumsulfat erhält man bessere Resultate.

langsamer; andererseits ist ein starker Zusatz von Alhokol dem Zustandekommen gröſserer und zugleich recht dünner Blättchen hinderlich. Mit Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin erhält man keine derartigen dichroitischen Blättchen.

d. Von anderen schwerlöslichen Verbindungen des Chinins, welche bei Trennungen von anderen Chinaalkaloïden Anwendung finden, sind zu nennen: das Oxalat, löslich in 900 T. Wasser, unlöslich in gesättigter Lösung von Kaliumoxalat, in dünnen Prismen krystallisierend, halb so lang wie die Krystalle des Sulfats; das Tartrat, unlöslich in gesättigter Lösung von Seignettesalz, bildet Garben dünner Nadeln, krystallisiert sehr langsam. Mit Platinichlorid bildet Chininchlorhydrat in neutraler Lösung einen amorphen, in saurer Lösung einen feinkrystallinischen Niederschlag, in welchem sich im Laufe einer halben Stunde rundliche Körner von 10—15 μ bilden. Kaliumferrocyanid bringt in angesäuerten Lösungen einen starken pulverigen Niederschlag hervor. Nach geraumer Zeit bilden sich am Rande desselben bräunlich durchscheinende Dendriten (100 μ), welche Krystallgruppen von Brucin (36, a, Fig. 48) recht ähnlich sehen.

50. Chinidin (Conchinin), $C_{20}H_{24}N_2O_2$, isomer mit Chinin.

a. Harte, scheinbar amorphe Brocken, aus heiſser alkoholischer Lösung glänzende monokline Prismen mit $2^1/_2\, H_2O$. Schmelzpunkt 168°. Löslich in 2000 T. Wasser von 15°, in 750 T. siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und in Chloroform. Chinidin hat, wie Chinin, stark basische Eigenschaften. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zeigt dieselbe blaue Fluorescenz wie eine Lösung von Chininbisulfat; das normale Sulfat erfordert aber nur 108 T. Wasser von 10° zur Lösung. Dagegen sind die Verbindungen des Chinidins mit Halogenwasserstoffsäuren ungleich weniger löslich als die analogen Verbindungen des Chinins. Das Oxalat, Tartrat und Bitartrat sind weit löslicher als die analogen Verbindungen des Chinins.

b. Setzt man einer Lösung von Chinidinsulfat Natriumbikarbonat zu, so kann dieselbe, wie eine in derselben Weise behandelte Lösung von Chinin, eine Weile ungetrübt bleiben. Erhitzt man behutsam, so scheiden sich rautenförmige Krystallblättchen von Chinidin ab. Ebenso erfolgt Krystallbildung, wenn nicht allzuverdünnte Lösungen von Chinidinsalzen mit einem Übermaſs von Ammoniak versetzt werden. Die Krystalle sind kleine farblose Rauten (60 bis

100 μ), von eigentümlich schuppigem Ansehen, welches durch ihren Aufbau aus viel kleineren Rauten verursacht ist. Die Bestimmung des spitzen Winkels ist, wegen unvollkommener Ausbildung der Kanten, mit einiger Unsicherheit behaftet. Die Messungen ergaben von 62 bis 65°, im Mittel 64°, während Lenz (Zeitschr. f. anal. Ch. 27, 112) an Chinidin, das aus Äther krystallisiert war, 62° 51′ gefunden hat. Die Auslöschung zwischen gekreuzten Nikols erfolgt in der Richtung der Diagonalen; in der Richtung der längeren Diagonale sind die Krystalle positiv. Cinchonidin stört die Ausbildung der Krystalle von Chinidin nur dann, wenn es in grofser Menge zugegen ist. Bedenklicher ist die Anwesenheit von Cinchonin und Chinin, zumal wenn Ammoniak als Fällungsmittel benutzt wird.



Fig. 63. Chinidin, mit Übermass von Ammoniak gefällt. 130:1.

c. Kaliumjodid bringt in neutralen, oder wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösungen von Chinidin eine milchige Trübung hervor, welche nach kurzer Zeit klaren farblosen und stark lichtbrechenden Krystallen von Chinidinjodhydrat Platz macht. Das normale Jodhydrat löst sich in 1270 T. Wasser von 10°, das saure Jodhydrat erfordert nur 90 T., hieraus erklärt sich der schädliche Einflufs starker Säuren auf diese Reaktion. Chinidinjodhydrat kommt an Krystallisationsfähigkeit Kaliumbitartrat gleich, mit welchem es auch die Eigenschaft gemein hat, übersättigte Lösungen zu bilden, und aus diesen Reihen von kleinen Krystallen abzusetzen, wo das Glas mit dem Platindraht gestreift wurde. Die Krystalle sind in mannigfaltiger Weise ausgebildet, bald dreieckig, bald gestreckt sechseckig, aufserdem findet



Fig. 64. Chinidin, 1. Jodhydrat: 2. Ferrocyanhydrat. 60:1.

man rechtwinklige Prismen mit ungleich gestellter dachförmiger Zuschärfung der beiden Enden, ferner Rauten mit einem spitzen Winkel von 80° und schiefwinklige Krystallskelette, die bis 300 μ messen. Alle diese Formen lassen sich auf Kombinationen eines rhombischen Prismas mit einer hemiedrisch ausgebildeten Pyramide zurückführen. Die Auslöschung der Sechsecke erfolgt parallel ihrer längsten Diagonale, und in dieser Richtung sind sie optisch positiv; die Auslöschung der Prismen folgt den längsten Kanten. Leider ist diese charakteristische Reaktion etwas träge, so daſs man für einigermaſsen vollständige Fällung von Chinidin als Jodhydrat mindestens eine halbe Stunde in Anschlag bringen muſs. Cinchonin und Cinchonidin wirken verzögernd, Chinin kann die Krystallisation kleiner Mengen von Chinidinjodhydrat verhindern. Schwefelsäure und Salzsäure lösen und zersetzen die Verbindung mit Leichtigkeit. Essigsäure löst sie in der Wärme und läſst sie unter dem Erkalten langsam wieder auskrystallisieren, jedoch nicht vollständig, ein beträchtlicher Anteil bleibt in der erkalteten Säure gelöst. Aus konzentrierten Lösungen von Chinidinchlorhydrat, die ein kleines Übermaſs von Säure enthalten, setzen sich nach Zufügung von Kaliumjodid groſse prismatische Krystalle (bis 800 μ) eines sauren Jodhydrats ab. Bei genügender Konzentration und mäſsigem Zusatz von Kaliumjodid kann es vorkommen, daſs ausschlieſslich diese groſsen Prismen zum Vorschein kommen, während in verdünnteren Lösungen und bei stärkerem Zusatz von Kaliumjodid vorwiegend die viel kleineren Krystallkörner des normalen Jodhydrats entstehen und erst nachher, am Rande des Tropfens Prismen des sauren Jodhydrats. Die letzteren (Fig. 64, Ecke rechts unten) sind lebhaft citrongelb, stark polarisierend, mit gerader Auslöschung. Einige erscheinen rechtwinklig, die Mehrzahl zeigt schiefe Endflächen mit einem spitzen Winkel von 50°. Alkohol löst sie; in Wasser zerfallen sie zu kleinen farblosen Rauten. Umgekehrt werden gröſsere Kryställchen des normalen Jodhydrats durch Kaliumjodid und Salzsäure gelb gefärbt; in der Richtung ihrer kürzeren Diagonale entstehen gelbe Leisten und diese wachsen zu gelben Prismen mit Endwinkeln von 50° aus. Man kann von dieser Umwandlung Gebrauch machen zu endgültiger Feststellung des Chinidins in schlecht krystallisierten Proben des normalen Jodhydrats.

d. Kaliumferrocyanid fällt schneller als Kaliumjodid. Der feinpulverige Niederschlag wandelt sich in kurzer Zeit, besonders

schnell nach flüchtigem Erwärmen in sperrige Büschel blaſsgelber Prismen (50—120 μ) um (Fig. 63, 2). Sie sind optisch positiv, mit gerader Auslöschung. Ist viel Chinin und Cinchonin zugegen, so kann ein Teil davon in den Niederschlag eingehen; mit Cinchonidin ist dies nicht zu fürchten. Handelt es sich darum, Chinidin aus einer Lösung zu entfernen, so bietet die Fällung mittelst Kaliumferrocyanid die Annehmlichkeit, daſs sie recht groſse, leicht abzuscheidende Krystallbüschel liefert und dennoch schnell zu Ende geht. Nach fünf Minuten pflegt alles Chinidin als Ferrocyanverbindung auskrystallisiert zu sein. Freie Essigsäure wirkt auch bei dieser Reaktion störend, obwohl in minderem Maſse als bei der Fällung mit Kaliumjodid.

e. Sehr empfindlich reagiert Goldchlorid auf schwach angesäuerte Lösungen von Chinidin. In stark verdünnten Lösungen entstehen sogleich dünne Nadeln (100—200 μ), in weniger verdünnten Lösungen bildet sich ein hellgelber pulveriger Niederschlag, welcher schnell zu Nadeln krystallisiert, welche besonders geneigt sind, sich unter sehr spitzen Winkeln pinselförmig und fächerförmig zu verzweigen (Fig. 64, 1). Sehr verdünnte Lösungen, in welchen Goldchlorid keine Krystalle hervorbringt, trüben sich, wenn auſserdem Kaliumbromid zugefügt wird. Es entstehen dann langsam ähnliche, dreimal kleinere Gebilde als die des Chloroaurats.



Fig. 65. Chloroaurate, 1. von Chinidin, 2. von Cinchonin. 90:1.

Platinichlorid reagiert weniger empfindlich, es bringt einen körnig-krystallinischen Niederschlag hervor. Mercurichlorid trübt stark, der Niederschlag schmilzt bei mäſsigem Erwärmen; er zeigt keine Neigung Krystalle zu bilden.

Das Oxalat, Tartrat und Bitartrat des Chinidins sind alle krystallinisch und leichter löslich als die entsprechenden Chininverbindungen.

51. Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$.

a. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert bildet Cinchonin glasglänzende Prismen, dem monoklinen System angehörend. Aus wässe-

rigen Lösungen seiner Salze abgeschieden stellt es ein weißes mikrokrystallinisches Pulver dar. Schmelzpunkt 250—255°, bei vorsichtigem Erhitzen unterhalb dieser Temperatur sublimierbar. Man kann ohne Schwierigkeit dicke, fast undurchsichtige Beschläge herstellen. Sie sind pulverig, durch Befeuchten mit Alkohol entstehen darin buschige Krystallgruppen, die nicht charakteristisch sind. Man gehe damit zu b über. — Cinchonin ist sehr schwer löslich in Wasser (bei 10° in 3800 T.), leichter in Alkohol, sehr leicht in alkoholhaltigem Chloroform, schwierig in Äther und in reinem Chloroform. Benzen löst Cinchonin in der Wärme, bei dem Erkalten scheidet das Alkaloid sich fast vollständig wieder ab. Cinchonin löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet mit den meisten derselben gut krystallisierende Salze. Das Sulfat löst sich in 66 T. Wasser von 13°, das Chlorhydrat in 24 T. Wasser von 10°.

b. Natronlauge und Ammoniak fällen aus Lösungen von Cinchoninsalzen einen klumpigen Niederschlag, welcher durch ein Übermaß von Ammoniak zum Krystallisieren gebracht werden kann. Das Verfahren ist zeitraubend, unsicher und liefert unvollkommene Krystalle. Dagegen zeichnet Cinchonin sich vor anderen Chinabasen durch Krystallisationsfähigkeit aus, wenn Natriumbikarbonat als Fällungsmittel angewendet wird. Die Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur klar und läßt erst nach geraumer Zeit Sphäroide von 50—70 μ fallen, bei mäßigem Erwärmen trübt sie sich und setzt zahlreiche kleine Krystalle ab. Gewöhnlich erhält man kleine rechtwinklige Prismen (20 bis 30 μ), seltener, bei sehr langsamem Verlauf der Fällung, gestreckte sechsseitige Täfelchen (40 bis 50 μ). Durch wiederholtes gelindes Erwärmen entstehen am Rande des Probetropfens größere Prismen, bis 200 μ lang und 100 μ dick. Die Kryställchen des Cinchonins sind gewöhnlich scharf ausgebildet und selten zu Krystallgruppen verwachsen. Sie zeigen lebhafte Polarisation, mit Auslöschung in der Richtung der längsten Kanten. Spitzenwinkel der sechsseitigen Täfelchen = 110°. Sind Chinin und Chinidin zugegen, so werden diese vor dem Cinchonin gefällt und können dasselbe verdecken. Von Cinchonidin hat man dies, bei vorsichtigem Arbeiten, nicht zu fürchten, weil hierbei die Fällung in umgekehrter Reihenfolge statthat.



Fig. 66. Cinchonin, Fällung mit Natriumbikarbonat. 130:1.

c. Platinichlorid und Mercurichlorid bringen in Lösungen von Cinchoninchlorhydrat körnige Niederschläge hervor, welche für die Erkennung des Alkaloïds keinen Anhalt geben. Dagegen reagiert Goldchlorid nicht allein empfindlicher, sondern giebt auch einen Niederschlag, welcher sich, allerdings recht träge, zu recht großsen Krystallen umwandelt. Zusatz von Salzsäure und gelindes Erwärmen befördern die Umwandlung, man darf indessen nicht auf Erfolg rechnen, wenn nur eine schwache Trübung erfolgt ist. Die Krystalle des Cinchoninchloroaurats (Fig. 64, 2) sind gut ausgebildete Prismen, oft von mikrolitischem Gefüge und an zwei gegenüberliegenden Ecken in Spitzen auslaufend, wobei die gesamte Länge bis 1000 μ betragen kann. Verzweigung, wie bei der analogen Chinidinverbindung, scheint nicht vorzukommen.

d. Kaliumferrocyanid bringt in Lösungen von Cinchonin, welche freie Salzsäure enthalten, einen starken blaßsgelben Niederschlag hervor, in welchem großse schiefwinklige Krystallskelette (bis 5 mm) entstehen können. Sie sind teils gekrümmt, teils geradlinig, vier- und sechsstrahlig, aus schiefwinkligen Stäben und Tafeln zusammengesetzt, welche wahrscheinlich auf ein Rhomboëder zurückzuführen sind. Ihre Farbe ist ein lebhaftes Citrongelb, dabei besitzen sie starken silberähnlichen Glanz und starke Polarisation mit diagonaler Auslöschung. Ohne Zweifel wäre diese schöne Reaktion an erster Stelle zu nennen, wenn sie unter allen Umständen zum Vorschein gebracht werden könnte. Dies ist leider nicht der Fall. Sind die Lösungen so verdünnt, daßs der flockige Niederschlag, welcher sogleich nach dem Zusatz des Reagens auftritt, stark durchscheinend ausfällt, so tritt oft nach einer halben Stunde noch keine Krystallbildung ein, auch nicht nach Erwärmen und Reiben. Ein großses Übermaßs von Salzsäure und starkes Erhitzen ist schädlich. Man enge womöglich so weit ein, daßs auf Zusatz des Reagens, welches in beträchtlichem Übermaßs anzuwenden

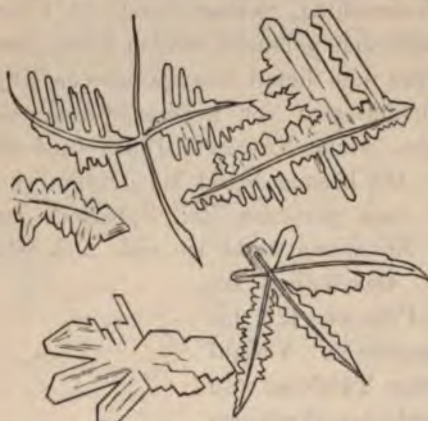


Fig. 67. Cinchonin, Fällung mit Kaliumferrocyanid. 20:1.

ist, ein starker Niederschlag entsteht. Übrigens sind sehr gelindes Erwärmen und Zerstören der Randkruste durch ein paar kräftige Striche mit einem Platindraht gute Mittel, um diese schöne aber launenhafte Reaktion hervorzurufen. Ist die Krystallbildung eingeleitet, so schreitet sie ohne weitere Nachhilfe fort.

Von krystallisierbaren Cinchoninverbindungen, die bei Trennungen von Chinabasen entstehen können, sind noch zu erwähnen das Oxalat, löslich in 104 T. Wasser von 10° und das Tartrat, welches 33 T. Wasser von 15° zur Lösung erfordert. Das Bitartrat erfordert 101 T. Wasser, das Bioxalat ist leicht löslich, ebenso das Jodhydrat, welches sich nur aus konzentrierten Lösungen als Tropfen abscheidet, die schwierig zu dünnen Prismen krystallisieren.

52. Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, isomer mit Cinchonin.

a. Krystallinisches weifses Pulver, in welchem unter schwacher Vergröfserung kurze Prismen und Krystallblättchen zu erkennen sind. Schmelzpunkt 200—201°. Sublimiert weniger leicht als Cinchonin zu einem pulverigen Beschlag, welcher unter warmem Wasser sich zu kleinen Prismen und Dendriten umbildet. Löslich in 1680 T. Wasser von 10°, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Äther. Cinchonidin löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure; das Sulfat erfordert 98 T., das Chlorhydrat 38 T. Wasser von 12° zur Lösung. Schwer löslich sind das Oxalat und das Tartrat.

b. Natronlauge und Ammoniak bringen in Lösungen von Cinchonidinsalzen einen feinpulverigen Niederschlag hervor. Mit einem Übermafs von Ammoniak tritt bald Krystallbildung ein (Fig. 67, 1), die ziemlich langsam verläuft. Schneller gelangt man zum Ziel, wenn man Natriumbikarbonat als Fällungsmittel benutzt, und dabei das Verfahren einhält, welches für die Fällung von Cinchonin (51, b) angegeben ist. Cinchonidin wird weniger leicht gefällt als Cinchonin, man hat dementsprechend stärker und länger zu erwärmen. Hat man mit stark verdünnten Lösungen zu thun, so ist aufserdem zu beachten, dafs Cinchonidin noch einmal so löslich ist, als Cinchonin, so dafs es



Fig. 68. Cinchoninidin. 1. mit Ammoniak, 2. mit Natriumbikarbonat gefällt. 130 : 1.

nötig werden kann, durch anhaltendes Erwärmen ziemlich stark einzuengen, um schliefslich, geraume Zeit nach dem Auftreten von Cinchoninkryställchen, Abscheidung von Cinchonidin zu erhalten. Die Krystalle, welche man nach diesem Verfahren erhält (Fig. 67, 2) sind kaum von denen zu unterscheiden, welche bei gewöhnlicher Temperatur in ammoniakalischen Lösungen entstanden sind. Sie sind um die Hälfte länger und zugleich dünner als die Stäbchen des Cinchonins, mit denen sie übrigens einige Ähnlichkeit haben. Für die Unterscheidung hat man auf die Enden der Stäbchen zu achten. Selten sind die beiden Enden gleichmäfsig ausgebildet. Gewöhnlich ist ein Ende zugespitzt, das andere gegabelt oder spitzwinklig, besenförmig oder pinselförmig verzweigt, seltener kommt derartige Verzweigung an beiden Enden vor. Oft durchkreuzen sich zwei oder drei solcher Besen, wodurch Krystallgebilde entstehen, welche auf den ersten Blick von den schlichten, scharf ausgebildeten Prismen des Cinchonins zu unterscheiden sind.

c. Das Chloroplatinat des Cinchonidins krystallisiert schwierig, es bildet radialfaserige Sphäroide von 50—70 μ. Das Chloroaurat und das Chloromercurat scheiden sich in Gestalt von Tröpfchen ab, die schwierig krystallisieren. Ebenso verhält sich der Niederschlag, welchen Kaliumferrocyanid in Lösungen von Cinchonidinsalzen hervorbringt. Will man sich mit der Reaktion b nicht begnügen, so steht noch das schwerlösliche Tartrat zur Verfügung (löslich in 1265 T. Wasser von 10°), welches durch ein Übermafs von Seignettesalz vollständig ausgefällt werden kann (Übereinstimmung mit dem Verhalten von Chinin). Man kann den Niederschlag b von der Mutterlauge trennen, ihn in Salzsäure lösen und nach dem Abdampfen die Lösung des Cinchonidinchlorhydrats in Wasser mit einem Übermafs von Seignettesalz versetzen. Kleinkrystallinische Niederschläge können aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden und liefern dann lange dünne Prismen und grofse strauchähnlich verästelte Dendriten. Für Trennung des Cinchonins von Cinchonidin ist diese Reaktion nicht zu empfehlen. Vollständige Abscheidung des Cinchonidintartrats erfordert recht langes Abwarten und die Lösung des Cinchonins in der Mutterlauge ist mit einer grofsen Menge von Alkalisalzen beladen.

Abscheidung der beschriebenen Alkaloide aus unreinem Chininsulfat.

53. Vorbereitende Arbeiten.

a. Je nach der beabsichtigten Genauigkeit der Untersuchung werden 5 Centigramm bis 3 Decigramm Chininsalz in Arbeit genommen. Zuerst gilt es, den gröfsten Teil des Chinins fortzuschaffen, da dieses die meisten Reaktionen der begleitenden Alkaloide verdecken würde. Das Chininsalz — einerlei, ob Sulfat oder Hydrochlorat — wird mit dem doppelten Volumen Wasser erwärmt und so viel Schwefelsäure zugefügt, dafs etwa drei Viertel des Chininsalzes in Lösung gehen. Man läfst hiernach bei möglichst niedriger Temperatur krystallisieren, trennt Krystalle und Mutterlauge, indem man die Krystalle mit dem Platindraht zusammenschiebt und drückt, schliefslich wäscht man mit einigen Tröpfchen Wasser aus. Sollte die Menge des zurückbleibenden Bisulfats weniger als zwei Drittel des in Arbeit genommenen Chininsalzes betragen, so mufs die abgezogene Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und nochmals bei möglichst niedriger Temperatur der Krystallisation überlassen werden. Es krystallisiert reines Chininbisulfat, die begleitenden Alkaloide häufen sich in der Mutterlauge an.

b. Zu der Mutterlauge von a wird unter jeweiligem Erwärmen Natriumkarbonat in kleinen Anteilen gefügt, bis der Neutralisationspunkt nahezu erreicht ist. Tritt gegen das Ende dieser Operation feinkrystallinische Trübung auf, so mufs dieselbe durch Umrühren mit einem in sehr verdünnte Schwefelsäure getauchten Platindraht zu völligem Verschwinden gebracht werden, da sonst Chinidin und Cinchonin verloren gehen könnten. Während des Erkaltens krystallisiert viel normales Chininsulfat aus, welches in derselben Weise wie das Bisulfat von der Mutterlauge getrennt wird. Die Mutterlauge wird ein zweitesmal in derselben Weise behandelt, wobei man noch mehr wie das erste Mal darauf zu achten hat, dem Neutralisationspunkt möglichst nahe zu kommen, ohne denselben zu überschreiten.

c. Die letzte Mutterlauge wird eingetrocknet. Soll das Chinin möglichst vollständig abgeschieden werden, so läfst man bei gewöhnlicher Temperatur (neben Schwefelsäure) verdunsten, um möglichst grofse Krystalle von Chininsulfat zu erhalten, die von kaltem Wasser aufserordentlich langsam gelöst werden. Kommt es nicht auf mög-

lichste Genauigkeit an, so kann man auf dem Wasserbade abdampfen und den erkalteten Rückstand, welcher einen glasähnlichen amorphen Saum zu zeigen pflegt, durch Anhauchen zum Krystallisieren bringen. Man wartet das Verdunsten des Anfluges von Wasser ab und zieht hiernach mit einigen Tröpfchen kalten Wassers die Sulfate von Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin nebst sehr wenig Chininsulfat aus. Sicherheits halber kann in einem Tröpfchen der abgezogenen Flüssigkeit durch Erwärmen mit einem Körnchen Natriumbikarbonat die Probe auf Chinin gemacht werden. Krystallinische Klümpchen und Rauten weisen auf Chinidin, kurze Stäbchen und Nadeln auf Cinchonin und Cinchonidin, ein bleibender pulveriger Niederschlag, welcher in Siedhitze schmilzt, zeigt Chinin an. Man geht alsdann, für weniger genaue Untersuchungen, zu 54 über; anderenfalls ist das Neutralisieren zu wiederholen oder Fällung mit einem Übermafs von Kaliumoxalat anzuwenden.

54. Vorprüfung.

a. Ist kein Cinchonin zu suchen, und kann ein Gehalt an Chinidin und Cinchonidin von weniger als ein Prozent vernachlässigt werden, so genügt es, die Mutterlauge von 0,1 gr Chininsalz mit einem Übermafs von Ammoniak zu versetzen und gelinde, bis zu teilweiser Lösung des Niederschlages, zu erwärmen. Es erfolgt dann in einigen Minuten Krystallisation kleiner Rauten von Chinidin (50, Fig. 62) und gegabelter Nadeln von Cinchonidin (52, Fig. 67), während Chinin als krystallinisches Pulver ausfällt und etwa anwesendes Cinchonin amorph zurückbleibt.

b. Der Befund kann durch eine Sublimationsprobe festgestellt, und hierbei kann auch Cinchonin aufgefunden werden. Der Probe a fügt man den in 53, c mit Natriumbikarbonat erhaltenen Niederschlag zu, trocknet, zieht mit einem Tropfen Wasser leichtlösliche Salze aus und trocknet abermals. Die Sublimation wird in einer Ecke des Objektträgers ausgeführt, das Verfahren ist dasselbe wie für fraktionierte Sublimation von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Heft I, § 2). Zuerst sublimiert Cinchonin, dann folgt Cinchonidin, beträchtlich später Chinidin und zuletzt, bei einer Temperatur, die bereits starke Bräunung verursacht, Chinin. Sind die vier Basen zu gleichen Teilen gemengt, so besteht der erste Beschlag aus reinem Cinchonin, der zweite oder dritte aus fast reinem Cinchonidin, ebenso ist der Abstand der Sublimationstemperaturen vom Cinchonidin zum Chinidin und

weiter zum Chinin grofs genug, um einen Beschlag erhalten zu können, der neben Chinidin nur sehr wenig Cinchonidin enthält. Von einem Gemenge, welches zu 85 Prozent aus Chinin und zu je 5 Prozent aus den anderen Basen zusammengesetzt war, wurden ohne besondere Vorsichtsmafsregeln Beschläge erhalten, in welchen Cinchonin und Cinchonidin ohne Schwierigkeit nachzuweisen waren. Für den Nachweis dieser Basen löst man die ersten Beschläge in Salzsäure[1]), dampft ab, löst den Rückstand in einem grofsen Tropfen Wasser und erwärmt mit Natriumbikarbonat (51, b, 52, b). Ein körnig krystallinischer unschmelzbarer Niederschlag in dem zweiten oder dritten Beschlage deutet auf Chinidin, welches dann voraussichtlich in dem nächstfolgenden Beschlage angehäuft sein wird. Für den Nachweis desselben verfährt man wie soeben angegeben wurde, benutzt aber Kaliumjodid oder Kaliumferrocyanid als Fällungsmittel (50, c, d). Chinin kann in Beschlägen mit Hilfe eines Tröpfchens stark verdünnter Schwefelsäure (Zehntel-Normalsäure) gefunden werden. Am Rande des Tröpfchens entstehen, wenn Chinin in erheblicher Menge zugegen ist, lange Krystallnadeln, welche nach der Mitte des Tröpfchens gerichtet sind.

c. Wer die Sublimation zu vermeiden wünscht, kann versuchen, durch vorsichtige Fällung mit Natriumbikarbonat sämtliche begleitenden Alkaloide in einer Operation nachzuweisen. Hierbei werden Chinin und Chinidin zuerst abgeschieden und können das Cinchonin, sowie das zuletzt krystallisierende Cinchonidin verdecken. Es kommt darauf an, durch genügende Verdünnung und umsichtige Anwendung von Wärme möglichst grofse Kryställchen zu erzielen. Es ist möglich, auf diesem Wege in 0,1 gr Chininsalz 1 mgr Cinchonin, 0,5 mgr Chinidin und 0,3 mgr Cinchonidin nebeneinander zu erkennen, jedoch erfordert dies viel Übung und Behutsamkeit, und man wird im allgemeinen annehmen müssen, dafs mit diesem abgekürzten Verfahren nicht weniger als zwei Prozent Cinchonin mit Sicherheit nachzuweisen sind.

55. Hauptprüfung.

a. Will man weiter gehen, so ist zunächst die Möglichkeit ins Auge zu fassen, das Chinidin mittelst Kaliumjodid oder Kalium-

---

[1]) Für Cinchonidin und Homocinchonidin genügt es, mit einem Tropfen Wasser bis zum Dampfen zu erwärmen, sie krystallisieren leicht, ohne sich in erheblicher Menge zu lösen, mit denselben Formen, wie bei Fällung mit Bikarbonat.

ferrocyanid von den übrigen Alkaloïden zu trennen. Kaliumjodid bietet gröfsere Sicherheit, weil es nur das Chinidin zur Abscheidung bringt. Mit Kaliumferrocyanid arbeitet es sich ungleich schneller, und obwohl dasselbe unter Umständen auch mit Chinin und Cinchonin krystallisierbare Niederschläge liefern kann, läfst es sich doch recht wohl anwenden, wenn man darauf bedacht ist, konzentrierte Lösungen und einen grofsen Überschufs des Fällungsmittels zu vermeiden. Bei Anwendung von Kaliumjodid empfiehlt es sich im Gegenteil mit möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, die sich nach dem Zufügen des Fällungsmittels sogleich trüben und nach einigen Sekunden beginnen, Krystalle abzusetzen. Läfst die Krystallbildung zu lange auf sich warten, so kann sie durch Zufügen kleiner Tropfen Alkohol am Rande der Probe und durch Reiben mit dem Platindraht eingeleitet werden. Um eine Spur freier Säure möglichst unschädlich zu machen, setzt man ein Körnchen Natriumacetat zu. Hat die Krystallbildung etwa fünf Minuten gedauert, so zieht man die Mutterlauge ein wenig zur Seite und versucht, in derselben durch starkes Reiben des Glases aufs neue Krystallbildung hervorzurufen. Sind nach weiteren zwei Minuten keine Kryställchen erschienen, so zieht man die Mutterlauge möglichst vollständig von den Krystallen ab und sammelt sie zu weiterer Verarbeitung in der nächsten Ecke des Objektträgers.

b. Ist der gröfste Teil des Chinidins abgeschieden, so kann mit gutem Erfolg fraktionierte Fällung des Cinchonins und Cinchonidins mittelst Natriumbikarbonat angewendet werden. Man rührt die Flüssigkeit, welche durch das Waschwasser der Krystalle von Chinidinjodhydrat verdünnt ist, mit einem Platindraht um, dessen Spitze man in eine kaltgesättigte Lösung des Fällungsmittels getaucht hat, und erwärmt gelinde. Bei dem Umrühren ist Kratzen und Reiben des Objektträgers zu vermeiden, da sich an den geriebenen Stellen äufserst kleine Krystalle festzusetzen pflegen, welche für die Unterscheidung der beiden Alkaloïde untauglich sind. Findet man nach dem Erkalten mit 100 facher Vergröfserung nur gerade Stäbchen von Cinchonin (51, b, Fig. 66), so wartet man einige Minuten deren Wachstum ab. Sind auch gespaltene Nadeln und Besen von Cinchonidin (52, b, Fig. 68, 2) erschienen, so erhitzt man, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, wiederholt bis nahe zum Sieden, um möglichst viel davon zu lösen und an seiner Stelle Cinchonin in den Nieder-

schlag zu bringen. Oft bilden sich hierbei am Rande des Tropfens große, vollkommen ausgebildete Krystalle von Cinchonin, durch Zusatz von Wasser von möglicherweise auskrystallisierten Alkalisalzen zu unterscheiden.

c. Hat man eine brauchbare Krystallisation von Cinchonin erhalten, so wird die Mutterlauge abgezogen, die ziemlich fest am Glase haftenden Kryställchen werden mit einem Tropfen Wasser gewaschen und die gesamte Flüssigkeit wird abermaliger Fällung mit Natriumbikarbonat unterzogen. Meistens erhält man hierbei neben schlecht ausgebildeten Mischkrystallen charakteristische Nadeln von Cinchonidin (52, b, Fig. 68, 2), und wird nur ausnahmsweise, wenn viel Cinchonin zugegen war, zu einer dritten Fällung schreiten müssen. — Das hier beschriebene Verfahren wird für die Mehrzahl der Fälle ausreichen; es erfordert nicht allzuviele Zeit — 1 bis $1^1/_2$ Stunden — und wurde mit gutem Erfolg auf 0,1 gr eines Chininsulfats angewendet, das mit 0,5 Prozent Cinchonin, 0,3 Prozent Cinchonidin und 0,2 Prozent Chinidin verunreinigt war.

d. Für den Fall, daß man die Genauigkeit noch weiter treiben wollte, müßte außer dem Chinidin auch der Rest des Chinins fortgeschafft werden, was durch ein Übermaß von Kaliumoxalat bewerkstelligt werden kann. Dies Verfahren kann auch von Nutzen sein, wenn die Abscheidung des Chinins als normales Sulfat nicht nach Wunsch geht. Man setzt alsdann der Mutterlauge der ersten Krystallisation von normalem Sulfat (53, b) ein Übermaß von Kaliumoxalat zu. Ein kleiner Rückhalt von Chininbisulfat schadet nicht, wenn ein genügendes Übermaß von Kaliumoxalat zugegen ist. Das Chininoxalat scheidet sich in nadelförmigen Krystallen aus, kleiner als die des Sulfats, übrigens denselben recht ähnlich. Die Ausscheidung erfolgt schneller, als die des Tartrats, indessen hat man immerhin zehn Minuten dafür in Anschlag zu bringen. Aus der abgezogenen Flüssigkeit kann das Chinidin ohne weiteres mittelst Kaliumjodid niedergeschlagen werden; für die fraktionierte Fällung des Cinchonins und Cinchonidins ist sie, wegen übermäßiger Anhäufung von Alkalisalzen, nicht geeignet. Abdampfen mit Natriumkarbonat, Ausziehen mit kaltem Wasser und Umwandlung der zurückbleibenden Alkaloïde in neutrales Chlorhydrat ist hier nicht zu umgehen. Es lag nahe, statt dieser umständlichen Reinigung Fällung des Cinchonidins mittelst Seignettesalz zu versuchen. In der salzreichen Lösung ging sie

überaus langsam von statten und lieferte einen Niederschlag, der sich nicht gut absetzte. Ausschlaggebend war die Erwägung, dafs man schliefslich doch mit Natriumkarbonat abdampfen mufs, weil das Cinchonin in der salzreichen Flüssigkeit nicht willig krystallisiert, und man doppelt Gefahr läuft, dafs der kleine Rest von Cinchonin sich der Untersuchung entzieht

Zum Schlusse soll auf die Anwendung von Phenolwasser als Hilfsmittel bei der Untersuchung gemischter Lösungen von Cinchonin und Cinchonidin aufmerksam gemacht werden. Cinchonin scheint in freiem Zustande keine Verbindung mit Phenol einzugehen, auch scheint seine Löslichkeit durch Phenolwasser nicht vermehrt zu werden. Dagegen verbindet freies Cinchonidin sich leicht mit Phenol zu einer in dünnen Nadeln krystallisierenden Substanz Durch ein Übermafs von Phenol kann eine beträchtliche Menge von Cinchonidin in Lösung gehalten werden. Setzt man zu einem nach b erhaltenen Niederschlage, in welchem Cinchonidin vorherrscht, ein Übermafs von Phenol, so geht ein Teil des Cinchonidins in Lösung, der Rest bildet Sphäroide, und es kommt nun das Cinchonin zu deutlicher Wahrnehmung. Man darf ohne Bedenken erwärmen, um alles Cinchonin niederzuschlagen. Das Cinchonidin scheidet sich erst dann als dünne spitzige Nadeln von Phenolcinchonidin ab, wenn der Überschufs von Phenol verdampft ist. Zusatz von Phenol erweist sich auch in dem Fall nützlich, wo es gilt Cinchonidin neben einer grofsen Menge von Cinchonin zu suchen. Man hat das Phenol hierbei in kleiner Menge anzuwenden, in Gestalt von kaltgesättigtem Phenolwasser, während man im ersten Fall den warmen Probetropfen mit einem in Phenol getauchten Draht umrührt. Das leichter lösliche Cinchonidin scheidet sich hauptsächlich am Rande des Probetropfens aus, wo es zwischen Cinchonin versteckt bleibt. Ein kleiner Zusatz von Phenol wandelt die Nadelbüschel des Cinchonidins in radialfaserige Sphäroide um, die vermöge ihres gröfseren Durchmessers und ihrer abweichenden Gestalt sogleich zwischen den Stäbchen des Cinchonins ins Auge fallen.

Seltenere Chinabasen.

56. Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$.

a. Hydrochinin krystallisiert in Prismen von octogonalem Querschnitt mit stark hervortretender basischer Spaltbarkeit. Durch Verdampfen des Lösungsmittels aus alkoholischer Lösung zur Krystalli-

sation gebracht bildet es lange Nadeln. Schmelzpunkt 168°, sublimiert schwierig zu einem pulverigen Beschlag. Der gröfste Teil wird bei dem Sublimieren zersetzt. Aus Lösungen seiner Salze wird Hydrochinin durch Ammoniak als flockiger, sehr langsam krystallisierender Niederschlag abgeschieden. Mit Natriumbikarbonat versetzte Lösungen können bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange klar bleiben, durch Erwärmen entsteht ein pulveriger, später flockiger Niederschlag.

b. In seinem Verhalten zu Schwefelsäure und zu leichtlöslichen Sulfaten hat Hydrochinin grofse Ähnlichkeit mit Chinin. Aus einigermafsen konzentrierten Lösungen des Chlorhydrats scheidet Natriumsulfat sternförmig gruppierte Nadeln (200 μ) ab, welche von Krystallnadeln des Chininsulfats nicht zu unterscheiden sind. Sie lösen sich, wie diese, in verdünnter Schwefelsäure zu einer blaufluorescierenden Flüssigkeit. — Auch das Tartrat und das Oxalat zeigen das Verhalten der entsprechenden Chininverbindungen.

c. Kaliumferrocyanid bringt in angesäuerten Lösungen einen starken Niederschlag von gelben Tröpfchen hervor, die bisweilen durch ein Übermafs des Fällungsmittels zu spiefsigen Krystallen umgewandelt werden.

Platinichlorid bringt einen schwachen, langsam anwachsenden Niederschlag blafsgelber Tröpfchen hervor; Goldchlorid reagiert empfindlicher, der Niederschlag besteht zum gröfsten Teil aus gelben Tröpfchen. Am Rande des Probetropfens bilden sich kurze Nadeln und Linsen (10 μ). Mercurichlorid bringt nur in konzentrierten Lösungen einen Niederschlag von farblosen Tröpfchen hervor, die sich zu plumpen Rosetten gruppieren.

d. Mit Jodlösung bilden mehrere Salze des Hydrochinins gut krystallisierende, den Herapathiten des Chinins entsprechende Verbindungen. Vor allen sind das Tartrat und das Sulfat zu nennen. Das Tartrat des Jodhydrochinins bildet dunkel orangefarbige radialfaserige Scheibchen (40 μ), das Sulfat rötlichbraune Sterne und Scheibchen (25—60 μ), die recht starken Dichroismus zeigen (Achsenfarbe schwärzlich, Basisfarbe hellbraun). Das Sulfat des Jodhydrochinins krystallisiert so leicht, dafs diese Reaktion zur Unterscheidung von Chinin benutzt werden kann. Es genügt, eine verdünnte Lösung, die ein wenig freie Schwefelsäure enthält, mit Kaliumjodid und so viel Kaliumnitrit zu versetzen, dafs eine starke bräunliche Trübung entsteht, um nach etwa zwei Minuten eine reichliche Menge der dichroi-

tischen Sternchen zu haben. Die karmoisinrote Farbe und die breiten rautenförmigen Blättchen, welche dem Chininherapathit eigen sind, werden vermifst, überdies ist der Dichroismus bei weitem nicht so stark als an Chininherapathit.

57. Hydrocinchonin, $C_{19}H_{24}N_2O$.

a. Flache schiefwinklige und sechsseitige Prismen, an Krystalle von Cinchonin erinnernd, stark polarisierend, optisch positiv, mit gerader Auslöschung. Hydrocinchonin ist in Wasser weniger schwer löslich als Cinchonin, es erfordert davon 1360 T. In Äther ist es schwer löslich und erfordert auch ziemlich viel Alkohol (140 T.) zur Lösung. Schmilzt bei 268°, sublimiert leicht und beinahe vollständig zu einem pulverigen Beschlag.

b. Natriumbikarbonat läfst Lösungen der Salze von Hydrocinchonin bei gewöhnlicher Temperatur ungetrübt; gelindes Erwärmen ruft einen krystallinischen Niederschlag hervor, welcher viel Ähnlichkeit mit dem Niederschlage hat, welcher unter denselben Bedingungen in Lösungen von Cinchoninsalzen entsteht. Die Kryställchen von Hydrocinchonin haben dieselbe Form und die gleiche Neigung als einzelne Individuen aufzutreten, wie Cinchoninkrystalle. Sie sind um ein Drittel kleiner, und sechsseitige Täfelchen sind gegen die rechteckigen Stäbchen vorherrschend.

c. Auch das Verhalten zu Kaliumferrocyanid ist wenig von dem des Cinchonins abweichend. Mit einem grofsen Übermafs des Fällungsmittels und in stark angesäuerter Lösung erfolgt die Krystallbildung leichter als in Lösungen von Cinchonin, bleibt aber bei kleinen knopfförmigen Rosetten (50 μ) und Sphäroiden von schaligem Gefüge (20—30 μ) stehen. Es ist nicht gelungen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen lange Spiefse und Krystallskelette zu erhalten, wie sie der entsprechenden Cinchoninverbindung eigen sind.

58. Chinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$.

a. Asbest ähnliche Bündel dünner Prismen, schwach polarisierend, optisch negativ. Schmelzpunkt 172°. Sublimiert unter geringer Zersetzung zu einem krystallinischen Beschlag, dessen Körner und Stäbchen durch Anhauchen zu einem Netzwerk mannigfaltig gebogener und verwachsener Nadeln umgebildet werden (Fig. 69, 2). Schwerlöslich in Wasser (1516 T.), leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in verdünnten Säuren. Die Salze des Chinamins sind durchweg leicht löslich und von geringem Krystallisationsvermögen.

b. Natriumbikarbonat bringt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen flockigen, schwierig krystallisierenden Niederschlag hervor. Ammoniak bewirkt keine Trübung, nach einigen Sekunden ist der Probetropfen von dünnen nadelförmigen Krystallen (150—200 μ) erfüllt, welche in Form und Verwachsung an Krystalle von Chininsulfat erinnern. Schiefe Kreuze mit Winkeln von 60 und 120° und sechsstrahlige Sterne (Fig. 69, 1) kommen häufig vor, Verzweigung der Nadeln ist selten. Durch Abdunsten von Ammoniak geht die Reaktion nach einigen Minuten zurück, durch Zusatz von Ammoniak kann sie wieder hervorgerufen werden. Sie ist empfindlich und neben dem eigentümlichen Verhalten des Sublimats in hohem Grade charakteristisch für Chinamin. Ihr Wert wird durch das Versagen anderer Reaktionen noch vermehrt. Kaliumferrocyanid und Jodlösung fällen Flocken, ebenso sind das Bromomercurat, das Bromoaurat, das Jodoplatinat nichtssagende flockige Niederschläge.



Fig. 69. Chinamin, 1. mit Ammoniak gefällt; 2. Sublimat, durch Anhauchen zum Krystallisieren gebracht. 90:1.

59. Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$, isomer mit Chinamin.

a. Schöne rechtwinklige Prismen, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörend, durch Makro- und Brachydoma pyramidal zugespitzt. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Chloroform. Leider ist es nicht gelungen, aus Tropfen dieser Lösungen gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Ebensowenig gelingt dies durch Fällung mit Natriumbikarbonat aus verdünnten Lösungen der Salze des Conchinamins. Es erfolgt, wie bei Chinamin, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein flockiger Niederschlag, der keine Neigung zu Krystallbildung zeigt. Mit Ammoniak im Übermaſs erhält man Körner und winzige Stäbchen, die nicht zu erkennbaren Krystallen heranwachsen.

b. Andere Fällungsmittel versagen in derselben Weise wie bei Chinamin. Die Erkennung des Conchinamins auf mikrochemischen Wege stützt sich auf die Schwerlöslichkeit des Nitrats und auf die Sublimierbarkeit des Alkaloïds. Conchinamin schmilzt bei 123° und sublimiert bei etwas höherer Temperatur, fast ohne Zersetzung. Die Beschläge sind pulverig und werden durch Anhauchen nicht zum Krystallisieren gebracht, auch nicht durch Erwärmen mit Wasser.

Steigert man bei dem Sublimieren die Erhitzung bis zum Schmelzen der Beschläge, so erhält man bisweilen spieſsige Krystalle, gewöhnlich aber amorph erstarrende Tropfen. Zieht man mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Platindraht einen Strich über ein Sublimat von Conchinamin, so erfolgt sogleich Krystallisation des schwerlöslichen Conchinamin-Nitrats, die sich weiter ausbreitet, wenn der Objektträger durch Anhauchen angefeuchtet wird. Gröſsere Krystalle erhält man aus Lösungen, die keine freie Salpetersäure enthalten. Man löse die Beschläge in kleinen Tropfen verdünnter Essigsäure und lasse ein Körnchen Kaliumnitrat folgen, hüte sich aber vor Übermaſs des letzteren, um nicht durch prismatische Krystalle von Salpeter am Rande des Probetröpfchens irregeführt zu werden. Bei Anwendung der einwurfsfreien Salpetersäure wird man sich mit gut ausgebildeten Kryställchen von 50 μ begnügen müssen, während mit Essigsäure und Kaliumnitrat mittelstarke Beschläge gut ausgebildete Prismen von 100 bis 120 μ liefern. Verdünnte Lösungen von Conchinaminsalzen können nach Zusatz von Salpetersäure ziemlich lange in einem Zustande von Übersättigung verharren, während dessen sich am Rande der Probe blaſsgelbliche Tropfen abscheiden. Nach einer Weile erscheinen zwischen denselben Nadeln, die auf Kosten der Tropfen zu langen Spieſsen (400 μ) heranwachsen. Zerstört man einen derselben, so erfüllt sich der Probetropfen mit kleinen unvollkommenen Krystallen, von denen einzelne zu Prismen mit rechtwinkligen Endflächen, andere zu Rauten mit spitzem Winkel von 45° und zu symmetrischen Sechsecken mit Winkeln von 135° und 112° 30′ anwachsen. Die Rauten zeigen Auslöschung der ziemlich lebhaften Polarisation in diagonaler Richtung; in der Richtung der längeren Diagonale sind sie optisch negativ. Konzentrierte Salzsäure bringt eine gelbrote Färbung hervor und verhindert die Krystallbildung.



Fig. 70. Conchinamin, Nitrat, 1. aus einem grösseren Tropfen, 2. aus einem Sublimat des Alkaloïds mit Salpetersäure dargestellt. 130:1.

60. Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$, isomer mit Hydrocinchonin.

a. Kleine farblose Prismen und Nadeln. Schmilzt bei 195°, sublimiert leicht und ziemlich vollständig zu weiſsen pulverigen Beschlägen, die durch Anhauchen kaum verändert werden. Sehr schwer

löslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und in verdünnter Schwefelsäure. Weniger löslich als das Sulfat ist das Acetat des Cinchonamins, schwer löslich ist das Chlorhydrat, das Jodhydrat und in noch höherem Maſse das Nitrat.

b. Zu Natriumbikarbonat und zu Platinichlorid zeigen Lösungen von Cinchonaminsalzen dasselbe Verhalten wie lösliche Cinchonidinverbindungen (52, b, c), sowohl was das Zustandekommen der Niederschläge, als auch die Formen der mikroskopischen Krystallgebilde betrifft, welche von denen der entsprechenden Cinchonidinverbindungen nicht zu unterscheiden sind.[1]) Das Chloromercurat ist krystallisationsfähiger als das Chloromercurat des Cinchonidins, es bildet lange Nadeln (300 μ), die zu unregelmäſsigen Sternen verwachsen. Das Chloroaurat ist ein flockiger Niederschlag, welcher sich bei gelindem Erwärmen zu Tröpfchen zusammenzieht.

c. Charakteristisch und recht empfindlich ist die Reaktion mit Salpetersäure und mit leicht löslichen Nitraten. Aus konzentrierten Lösungen erhält man mit einem Übermaſs von Salpetersäure lange Spieſse und groſse Sterne (500 μ), deren Strahlen zu flachen sechsseitigen Prismen auswachsen. Aus weniger konzentrierten Lösungen und mit Vermeidung eines Übermaſses starker Säuren krystallisieren quadratische Täfelchen und Sechsecke mit Winkeln von 90 und 135°. Sie polarisieren recht lebhaft, mit gerader Auslöschung. Die Lösungen fallen oft übersättigt aus, zumal wenn sie stark sauer sind; Kratzen mit einem Platindraht oder Glasstäbchen bewirkt dann die Entstehung vieler kleiner quadratischen Täfelchen. Konzentrierte Salpetersäure färbt die Krystalle gelb, ohne ihre Umrisse zu zerstören. Man kann demnach stark verdünnte Lösungen von Cinchonamin, in denen Salpetersäure keine Krystallbildung hervorgebracht hat, unbedenklich so weit einengen, daſs sie einen schmalen Saum zeigen. Es haben sich dann am Rande Tröpfchen



Fig. 71. Cinchonaminnitrat; 1. aus neutraler Lös., 2. aus saurer Lös., 3. aus einem Sublimat dargestellt. 130:1.

[1]) Gegen Phenol zeigt der Niederschlag, welchen Natriumkarbonat hervorbringt, das am Schlusse von § 55, c für Cinchonidin beschriebene Verhalten. Mit Übermaſs von Phenol entstehen Tröpfchen, welche durch Erwärmen gelöst werden. Wird durch Kochen der Überschuſs von Phenol ausgetrieben, so scheiden sich Nadeln (100—120 μ) und Prismen mit Endwinkel von 45° ab.

und dazwischen Büschel von prismatischen Krystallen abgeschieden. Zerreibt man eins derselben, so erfolgt die soeben erwähnte schnelle Krystallisation. Sublimate von Cinchonamin werden in derselben Weise geprüft wie Sublimate von Conchinamin (59, b); die Krystallbildung erfolgt fast augenblicklich. Zu sicherer Unterscheidung kann die Reaktion mit Natriumbikarbonat herangezogen werden, welche in Lösungen von Cinchonamin verästelte Nadeln, in Lösungen von Conchinamin einen amorphen Niederschlag, in Lösungen von Strychnin kurze Prismen (Fig. 46, b) liefert. Die geringe Löslichkeit (in 400 T. Wasser) im Verein mit grofser Krystallisationsfähigkeit macht, dafs aus Lösungen, welche neben Cinchonamin Strychnin oder Conchinamin enthalten, durch Salpetersäure oder Kaliumnitrat fast immer zuerst das Nitrat des Cinchonamins abgeschieden wird. Berberin macht eine Ausnahme, giebt sich aber sogleich durch die gelbe Farbe der Lösung und der Krystalle zu erkennen.

61. Homocinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, isomer mit Cinchonidin.

a. Kurze farblose Prismen,[1]) in Wasser schwer, in Alkohol, Chloroform und in verdünnten Säuren leicht löslich. In vielen Eigenschaften stimmt es so nahe mit Cinchonidin überein, dafs es von Skraup und Claus für verunreinigtes Cinchonidin erklärt worden ist. Sein Verhalten bei Sublimationsversuchen ist dem des Cinchonidins ähnlich, jedoch macht sich bei dem Anhauchen der Beschläge die Krystallisation stärker geltend. Eine Probe aus der Fabrik von Jobst lieferte Beschläge, welche auf diesem Wege völlig zur Krystallisation gebracht werden konnten. Erwärmt man dickere, wenig durchscheinende Sublimate mit einem Tropfen Wasser, so geht die Krystallisation, ohne erhebliche Auflösung, sehr schnell von statten; es entstehen breitstrahlige Sterne und Rosetten, dreimal gröfser als man sie unter denselben Bedingungen von Cinchonidin erhält, bisweilen auch vollkommen ausgebildete gestreckte Sechsecke mit Endwinkeln von 100°. Sie polarisieren sehr schwach, mit gerader Auslöschung.

b. Zu Natriumbikarbonat zeigen Lösungen von Homocinchonidin ähnliches Verhalten wie Lösungen von Cinchonidin. Aus stark verdünnten Lösungen setzen sich bei gewöhnlicher

[1]) Auf Grund der geraden Auslöschung als rhombische Krystalle aufgefafst: $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$. Scheitelwinkel von $\breve{P} \infty = 100^0$. Die Krystallflächen sehr eben und glänzend.

Temperatur Sphäroide ab, wie aus Lösungen von Cinchonin, bei dem Erwärmen liefern sie sternförmige Krystallgruppen, die im allgemeinen gröfser sind als die von Cinchonidin (52, b, Fig. 68) und weniger vollkommen ausgebildet scheinen. Sie machen neben Sternchen von Cinchonidin den Eindruck, als ob Bündel gegabelter Stäbchen zu kolbigen Gebilden verflossen wären. In weniger verdünnten Lösungen bringt Natriumbikarbonat bei gewöhnlicher Temperatur einen flockigen Niederschlag hervor; Erwärmung wandelt denselben in breitstrahlige Sterne um (bis 600 μ), die sich oft zu reich verweigten Rosetten ausbilden. Ammoniak und Natriumhydroxyd bringen in stark verdünnten Lösungen ähnliche Gebilde hervor, wie Natriumbikarbonat; in weniger verdünnten Lösungen entstehen bei gewöhnlicher Temperatur zahlreiche Sphäroide (10—20 μ), welche bei höherer Temperatur zu Mittelstücken von Rosetten werden, oder sich an die Enden der blattförmigen Strahlen heften. Damit ist die kolbige Form der in Fig. 72 dargestellten Krystalle in ausreichender Weise erklärt, die man sonst wohl auf unvollkommene Krystallisation einer unreinen Substanz könnte zurückführen wollen. Zieht man die Gröfse der Krystallgebilde in Betracht und das gar nicht seltene Auftreten vollkommen ausgebildeter Täfelchen, die in Krystallisationen von Cinchonidin nur ausnahmsweise zu finden sind, so wird die Annahme, dafs man mit verunreinigtem Cinchonidin zu thun habe, recht unwahrscheinlich, es sei denn, dafs man Isomorphie und daneben noch ein ungewöhnliches Krystallisationsvermögen der verunreinigenden Substanz annehmen will. Mit Phenol erfolgt Trübung, Auflösung und durch Kochen Ausscheidung wie bei Cinchonidin (55, c); die Krystalle sind gröfser und besser entwickelt, spitze Rauten und sechsseitige Täfelchen (bis 100 μ).



Fig. 72. Homocinchonidin, aus einer verdünnten Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak niedergeschlagen. 130:1.

c. Zu ähnlichen Ergebnissen führen Versuche mit Platinichlorid und Mercurichlorid. In den Grundzügen findet man die Formen der entsprechenden Cinchoninverbindungen wieder, die Abweichungen sind aber derart, dafs die Formen der letzteren die weniger gut entwickelten sind. In Fig. 73 ist bei h das Chloroplatinat des Homocin-

chonidins, bei c das Chloroplatinat des Cinchonidins in derselben Vergröfserung dargestellt. Der Unterschied in Feinheit der Ausbildung und Gröfse der Krystallgebilde, zu Gunsten des Homocinchonidins fällt sogleich ins Auge.[1]) Noch auffallender ist derselbe an den Chloromercuraten. Mercurichlorid bringt ölige Trübungen hervor, welche mit einem Übermafs des Fällungsmittels zur Krystallisation gelangen. In Niederschlägen von Cinchonidinchloromercurat vergeht hierüber geraume Zeit und die Krystallbildung bleibt bei unvollkommenen Rosetten und Stäbchen (150—200 μ) stehen, während sich um Körner von Mercurichlorid in einem Niederschlag von Homocinchonidinchloromercurat alsbald lange Nadeln und Haare bilden, welche durch reichliche Verzweigung zu Federbüscheln von ansehnlicher Gröfse (600—1000 μ) und wunderbarer Feinheit auswachsen, welche durch Zeichnung nicht in genügender Weise wiedergegeben werden kann. Ein grofses Übermafs von Salzsäure hindert die Reaktion, es bewirkt bei beiden Alkaloïden Zerfliefsen, gleichsam Abschmelzen der Kryställchen.



Fig. 73. Chloroplatinate; bei h von Homocinchonidin (Jobst); bei c von Cinchonidin. 130:1.

62. Cupreïn (Homochinin, Ultrachinin), $C_{19}H_{22}N_2O_2 = C_{19}H_{20}N(OH)_2$.

a. Krystallisiert mit $2\,H_2O$ in kleinen farblosen Prismen, die bei 120° wasserfrei werden und bei 198° schmelzen. Bei höherer Temperatur sublimiert ein sehr kleiner Anteil als pulveriger Beschlag, der gröfste Teil erleidet Zersetzung. Die Sublimierbarkeit einzelner Proben hat wohl, ebenso wie die Angabe einer Schmelztemperatur von 177° und blauer Fluorescenz der Lösung in verdünnter Schwefelsäure, ihren Grund in Verunreinigung mit Chinin (Verbindung von gleichen Molek. Cupreïn und Chinin). Leicht löslich in Alkohol und in verdünnten Säuren, schwer löslich in Äther und in Chloroform. Die meisten Salze des Cupreïns sind verhältnismäfsig leicht löslich; die neutralen Salze zeichnen sich durch gelbe Farbe aus, vor allen das Chlorhydrat, dessen kurze Prismen vollkommen das Aussehen von gelbem Kandiszucker haben. Das normale Sulfat löst sich in 400 T.

[1]) Homocinchonidin von Taillandier und sehr schön krystallisiertes Homocinchonidin von Hesse gaben weniger verwickelte geradstrahlige Sterne derselben Gröfse.

Wasser, es ist unlöslich in gesättigter Lösung von Natriumsulfat Schwer löslich sind das Oxalat und das Tartrat.

b. Aus Lösungen der Cupreïnsalze fällen Natronlauge und Ammoniak einen flockigen Niederschlag. Natriumkarbonat fällt kurze Stäbchen (6 μ). Natriumbikarbonat läfst die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur ungetrübt, in der Wärme wirkt es wie das normale Karbonat. Alle diese Niederschläge werden von Natronlauge und von Ammoniak gelöst (Unterscheidung und Trennung von anderen Chinabasen). Aus der Lösung in Ammoniak scheidet sich bei dem Verdunsten des Lösungsmittels ein feinpulveriger Niederschlag ab.

c. Kaliumferrocyanid und Kaliumoxalat geben in Lösungen von Cupreïnsalzen körnige Niederschläge. Seignettesalz bringt radialstrahlige Sphäroide und weiterhin schöne buschige Sterne (bis 400 μ) und rechtwinklige Stäbchen hervor, die jedoch Krystallgebilden des Chinintartrats zu sehr gleichen. — Goldchlorid bewirkt Abscheidung gelber Tröpfchen; im Übermafs zugesetzt kann es die Entstehung rautenförmiger Täfelchen (40—100 μ) bewirken, jedoch ist diese Reaktion nicht empfindlich und auch nicht von genügender Zuverlässigkeit. Mercurichlorid bewirkt zuerst starke Trübung durch Abscheidung farbloser Tröpfchen; um das überschüssige Reagens krystallisieren dann grobfiedrige, gelbbraun durchscheinende Rosetten (bis 500 μ).

d. Sehr wertvoll ist die Reaktion mit Platinichlorid, welches in angesäuerten Lösungen von Cupreïnchlorhydrat, auch wenn dieselben ziemlich verdünnt sind, Gruppen von blafsgelben Plättchen hervorbringt (30—150 μ). Die einzelnen Blättchen sind scharf umrissene Sechsecke und Rauten mit Winkeln von 60 und 120°. Sie polarisieren recht lebhaft, mit Auslöschung in der Halbierungslinie des spitzen Winkels. Ist Cupreïnsalz im Übermafs zugegen, so entstehen nichtssagende bräunliche Sphäroide, mit überschüssigem Platinichlorid ist die Reaktion hingegen sehr zuverlässig und im Verein mit Reaktion b zur Feststellung des Cupreïns ausreichend. Die Empfindlichkeit, welche übrigens wenig zu wünschen übrig läfst, wird durch Natriumbromid nicht vermehrt.


Fig. 74. Cupreïn, Chloroplatinat. 130:1.

e. Zu weiterer Sicherung können Acidperjodide dienen, welche von Cupreïn fast ebenso leicht darzustellen sind, wie von Hydrochinin. Für Cupreïn kommt nicht das Sulfat in Betracht, welches schwierig

dünne himbeerrote Faserbüschel von Jodcupreïnsulfat liefert, sondern das Oxalat und vor allem das Tartrat. Jodcupreïnoxalat bildet sehr auffallende radialfaserige rotbraune Scheiben (100—200 μ), die oft das ganze Gesichtsfeld erfüllen, aber ebenso oft ausbleiben, ohne daſs es gelang, die Ursache des Ausbleibens zu ermitteln. Dagegen ist die Darstellung der Jodverbindung des Tartrats mit 10 μgr Cupreïn leicht und sicher. Man setze der Lösung des Chlorhydrats oder des Sulfats ein wenig Weinsteinsäure, Natriumjodid und soviel Kaliumnitrit zu, daſs starke bräunliche Trübung entsteht, und lege das Präparat für einige Minuten zur Seite. Sehr flüchtiges gelindes Erwärmen ist der Krystallbildung förderlich, jedoch geschieht hierin leicht des Guten zu viel, es tritt Schmelzung des flockigen Niederschlages ein, welche die Krystallisation träge und unschön macht. Alkohol nützt wenig und ist durch sein Kriechen lästig. Das Tartrat des Jodcupreïns weicht von allen anderen Herapathiten ab. Es zeigt die spieſsigen Formen und die Verwachsung zu Garben, welche dem Chinin- und Cupreïntartrat eigen ist, hat aber dabei strohgelbe bis okergelbe Farbe und schwachen Dichroismus (Achsenfarbe hellbraun, Basisfarbe sehr blasses Strohgelb). Hin und wieder, nicht selten die Mitte der gelben Krystallgruppen einnehmend, erscheinen hellrote moosähnliche Flecke einer anderen Modifikation, welche bis jetzt nur beiläufig und in untergeordneter Menge erhalten werden konnte.



Fig. 75. Jodcupreïntartrat. 130:1.

Aufsuchung von Alkaloïden in Gemengen.

63. Methoden zur Abscheidung störender Substanzen. Die Untersuchung wird erschwert, wenn mehrere Alkaloïde in Lösung sind. Die Schwierigkeiten wachsen, wenn auſserdem Salze verschiedener Art, Phenole und künstliche Amine (Acetanilid, Acetphenetidin, Antipyrin u. dgl.) anwesend sind. Die Untersuchung kann unmöglich gemacht werden durch die Anwesenheit von Substanzen, welche die physischen Eigenschaften der Lösung verändern, durch stark färbende Substanzen und durch sogenannte Extraktivstoffe, welche, wie Leim und Gummi, die Lösung dickflüssig machen. Diese müssen unbedingt entfernt werden, ehe man an die Untersuchung des Gemenges von Basen gehen kann. Es kommen hierfür drei Methoden in Betracht: die Ausschüttelungsmethode, die dialytische Methode und Fällungs-

methoden. Die beiden ersteren gestatten einen hohen Grad von Genauigkeit, während bei Reinigung durch Fällungen ein Verlust an Alkaloïden kaum zu vermeiden ist. Weiter ist noch zu bemerken, daſs durch die Ausschüttelungsmethode, in der Ausdehnung, welche Dragendorff[1]) derselben gegeben hat, auſser Fetten und Extraktivstoffen auch viele Krystalloïdsubstanzen entfernt werden, welche bei Anwendung der Dialyse in der Lösung der Alkaloïde verbleiben.

64. Die Ausschüttelungsmethode. Dragendorffs Verfahren beruht auf der Anwendung von vier Lösungsmitteln; Petroleumäther, Benzen, Chloroform und Amylalkohol, welche er nacheinander, zuerst auf die angesäuerte, danach auf die alkalisch gemachte Probe einwirken läſst. Es zerfällt, die vorbereitenden Arbeiten mitgezählt, in elf Operationen. Petroleumäther nimmt von Alkaloïden aus saurer Lösung nur Piperin auf, Benzen Kaffeïn und etwas Berberin. Chloroform entzieht der sauren Flüssigkeit das Theobromin, einen Teil der Opiumalkaloïde, Brucin und ein wenig Berberin. Nach dem Zufügen von Ammoniak bis zu alkalischer Reaktion nimmt Petroleumäther die flüchtigen Alkaloïde auf, Benzen das Atropin, Cocaïn, einen Teil der China- und Opiumalkaloïde, Brucin, Strychnin, Veratrin und Pilokarpin. Chloroform und Amylalkohol entziehen der alkalischen Flüssigkeit das Morphin und Reste der übrigen Opiumalkaloïde, der Chinalkaloïde und des Berberins. Zur Unterscheidung der Alkaloïde werden hauptsächlich Farbenreaktionen benutzt.

65. Die Dialyse. Für mikrochemische Versuche giebt man dem Dialysator einen Durchmesser von drei bis vier Centimetern; als Ring kann ein abgesprengtes Stück von einem Lampencylinder dienen. Nach dem Überbinden mit starkem angefeuchteten Pergamentpapier füllt man die Trommel mit Wasser und setzt sie für eine Weile in schräger Stellung in eine Schale, um sich zu überzeugen, daſs kein Filtrieren statt hat. Zum Gebrauch wird sie in einem nur um einige Millimeter weiteren Krystallisierschälchen auf ein Glasdreieck oder auf ein eingehängtes Dreieck aus Platindraht gestellt, so daſs zwischen Pergamentpapier und Boden der Schale ein Zwischenraum von 3 mm bleibt. Das zu untersuchende Material wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und die abgegossene oder abgepreſste Flüssigkeit in möglichst konzentriertem Zustande in die Trommel gebracht. In

[1]) Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. 3. Aufl. 1888. S. 137 u. fg.

die Schale wird so viel destilliertes Wasser gegossen, dafs der Flüssigkeitsspiegel aufserhalb und innerhalb der Trommel nahezu gleiche Höhe hat. Nach zwei Stunden ist gewöhnlich eine für qualitative Untersuchung ausreichende Menge von Alkaloïden in das Wasser übergegangen, frei von Eiweifsstoffen, Leim und Gummi. Auch nach starkem Einengen ist die Lösung meistens noch so dünnflüssig, dafs man ohne Bedenken zur Abscheidung der Alkaloïde mittelst Alkalien oder anderer geeigneter Fällungsmittel übergehen kann. Hat man auf leichtlösliche Basen (Pilokarpin, Cytisin) Rücksicht zu nehmen, oder liegen neben den Alkaloïden andere fällbare Substanzen vor, so übersättigt man mit Ammoniak und sammelt die Alkaloïde in Chloroform oder Amylalkohol durch Schütteln mit diesen Lösungsmitteln. Gewöhnlich ist die Lösung der Alkaloïde, welche man auf diese Weise erhält, sehr rein, man darf aber nicht glauben, dafs dies immer der Fall sein werde. Salicylate, Benzoate, Phenole, Glykoside und künstliche Basen könnten alsdann arge Verlegenheiten herbeiführen.

66. Reinigung durch Fällungsmittel. Ist der Kreis der Substanzen, auf welche man Bedacht zu nehmen hat, enger begrenzt, so können abgekürzte Methoden zur Verwendung kommen, bei denen man sogleich mit Fällung vorgeht. Man kann durch geeignete Fällungsmittel einen grofsen Teil der störenden Substanzen aus der Flüssigkeit entfernen. Bei der mikrochemischen Untersuchung von Opium erwies sich Pfeifenthon als ein geeignetes Reinigungsmittel (44); stärker wirkende Mittel derselben Art sind Aluminiumsulfat, im Verein mit Baryumhydroxyd, und basisches Bleiacetat, jedoch wird sich bei Anwendung derselben Filtration schwerlich umgehen lassen. Fett, Leim und Zucker können oft schon durch Kalk und Alkohol in genügender Weise beseitigt werden, zumal wenn man Fällung und Ausschütteln nacheinander anwenden will. Hat man z. B. Strychnin in einem Gemenge von Fleischextrakt, Leim, Milch, Brot und Zucker aufzusuchen, so läfst die Dickflüssigkeit des sauren Auszuges, welcher durch Kochen mit stark verdünnter Salzsäure hergestellt ist, sich durch Anwendung von gebranntem Kalk und Alkohol beseitigen. Man enge zu einem dünnen Sirup ein, übersättige mit gebranntem Kalk und füge Alkohol zu, bis ein klebriger Niederschlag entstanden ist, den man durch Umrühren mit einem Glasstäbchen sammelt. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibt eine dünne trübe Flüssigkeit, welcher das Strychnin durch Schütteln mit Chloroform entzogen

wird. Zum Schütteln der kleinen Flüssigkeitsmengen — gewöhnlich 0,5—1 kcm — dienen Reagierröhrchen oder Präparatenfläschchen von 5—7 mm Weite; das Absetzen wird, wenn nötig, mittelst der Centrifuge beschleunigt, die schliefsliche Trennung der Flüssigkeiten, zum Entnehmen von Proben, mit Kapillarpipetten (0,5—1 mm weit) bewerkstelligt. Das strychninhaltige Chloroform läfst man tropfenweise auf einem Objektträger verdunsten, in Berührung mit einem Tröpfchen verdünnter Salpetersäure. Man erhält auf diese Weise sogleich charakteristische Krystalle des schwerlöslichen Nitrats, gemengt mit einzelnen Fetttröpfchen, welche durch Petroleumäther entfernt werden. Ein Teil der erhaltenen Kryställchen dient zu weiterer Prüfung mit Natriumkarbonat, Platinichlorid und Kaliumferrocyanid (35, b, c, f). Wendet man dasselbe Verfahren zur Reindarstellung von Morphin an, so ist statt Chloroform Amylalkohol zu nehmen und man hat von der sofortigen Darstellung eines charakteristischen Salzes abzusehen. Die meiste Aussicht auf Krystallbildung gewährt das Chlorhydrat, dasselbe ist indessen keineswegs schwerlöslich (löslich in 25 T. Wasser) und bildet Büschel, welche denen der Chlorhydrate von Chinin und Strychnin recht ähnlich sehen. Man gehe zur Abscheidung von Morphinkrystallen über, welche mittelst Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat herbeigeführt wird (38, a). Sollte die Krystallbildung zu lange auf sich warten lassen, so bringe man ein Stäubchen krystallisiertes Morphin an den amorphen Saum des Probetropfens. Die von hier ausgehende Krystallbildung greift schnell um sich; durch einige Striche mit einem Platindraht kann sie über den ganzen Tropfen verbreitet werden. Bei qualitativer Untersuchung von Chinarinde geht man in anderer Weise zu Werke, man schlägt durch ein Übermafs von Alkali die Chinabasen in einem Zustande verhältnismäfsiger Reinheit nieder, während die verunreinigenden Substanzen eine dunkelrotbraune Lösung bilden. Das Verfahren soll weiter unten (70, e) im einzelnen besprochen werden. Hier sei nur noch erwähnt, dafs dabei an Stelle des Ausschüttelns Sublimation zur Anwendung kommt, die öfter für die Reinigung kleiner Mengen von Alkaloiden vortreffliche Dienste leistet.

67. Vorsichtsmafsregeln. Bei Anwendung abgekürzter Methoden hat man noch mehr als bei Anwendung der Dialyse die Möglichkeit im Auge zu halten, dafs mit den Alkaloiden andere Substanzen abgeschieden werden können. In erster Reihe handelt es

sich um schwerlösliche Verbindungen, welche durch Alkalien und Alkalikarbonat niedergeschlagen werden. So kann mit Strychnin Calciumkarbonat in Gestalt kleiner Rhomboëder gefällt werden, die gar nicht leicht von kurzen Kryställchen des Strychnins zu unterscheiden sind. Sicherheit giebt hier die Prüfung mit Platinichlorid (35, c), welche auch die meisten der Alkaloide von Glykosiden unterscheidet. Für die Unterscheidung von künstlichen Basen mufs man zu specifischen Reaktionen greifen. Acetanilid wird nicht leicht Täuschung veranlassen, da es leicht durch Alkalien zersetzt wird; anders ist es mit dem gut krystallisierenden, schwerlöslichen und schwer zersetzbaren Acetphenetidin (Phenacetin) bestellt. Es wird am sichersten als Jodoplatinat erkannt (4, e). Die Unterscheidung des Nikotins und Coniïns von Pyridin ist unter 28 besprochen. Schwerlösliche Derivate von Hydrochinolin (Kairin, Thallin, Orexin) sind an ihrem Verhalten zu Chromsäure zu erkennen (22, 23, 24). Von Substanzen, welche mit Alkaloiden Verbindungen eingehen, ist vor allen Phenol zu nennen. Von der Abänderung der Niederschläge von Cinchonidin und Homocinchonidin durch Phenol ist bereits (55, Schlufs) die Rede gewesen; ähnliche Wirkung wie Phenol haben auch die Dioxybenzene, und es ist wahrscheinlich, dafs aufser Cinchonidin und Homocinchonidin auch andere Alkaloide derartige Verbindungen zu bilden vermögen. Auf die Abscheidung von Chinin, Cinchonin und Morphin hat Phenol keinen Einflufs, dagegen ändert es die Abscheidung von Strychnin in auffallender Weise. Versetzt man eine Lösung von Strychninnitrat mit einem Übermafs von Phenol und fügt Ammoniak zu, so entsteht ein dicker amorpher Niederschlag, welcher sich in der Wärme löst. Nach anhaltendem Kochen setzen sich aus der erkalteten Lösung allmählich schöne rhombische Prismen (30—70 μ) ab, von unbekannter Zusammensetzung, mit Winkeln von 116 und 122°, stark polarisierend, mit positiver Doppelbrechung. Ihr Ansehen erinnert an Krystalle von Calciumtartrat. Sehr störend sind Salicylsäure und Benzoesäure. Ein kleiner Zusatz von Alkali schlägt krystallinische Salicylate und Benzoate der Alkaloide nieder, welche krystallisierbare Sublimate liefern und leicht zu Täuschungen Anlafs geben können. Man thut am besten, diese Säuren und auch Phenol durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure und Ausschütteln mit Petroleumäther zu entfernen.

68. Methoden für Gruppenteilung. Wenn mit Hilfe der

angedeuteten Reinigungsmethoden eine Lösung hergestellt ist, welche im wesentlichen nur Alkaloide enthält, so bleiben der Schwierigkeiten genug, wenn es gilt, die einzelnen Gemengteile einer solchen Lösung zu ermitteln. An einen systematischen Gang zur Unterscheidung von Alkaloiden in gemischten Lösungen darf man bei weitem nicht so hohe Anforderungen stellen, wie an ein Schema zur Untersuchung von Gemengen anorganischer Basen. Für mehrere Alkaloide (Aconitin, Delphinin, Veratrin) sind wir so schlecht mit charakteristischen Reaktionen versehen, daſs die Aufsuchung kleiner Quantitäten derselben im Gemenge mit anderen Alkaloiden eine miſsliche Aufgabe ist, für andere, die gut gekennzeichnet sind, wird die Auffindung in gemischten Lösungen durch Störungen erschwert, von denen sowohl die Farbenreaktionen als auch die Krystallbildungen betroffen werden. Viele charakteristische Krystallisationen bleiben in gemischten Lösungen aus, in anderen Fällen treten verkümmerte Krystallgebilde auf, von ähnlicher Art wie in gemischten Lösungen anorganischer Basen.

Von Methoden für Gruppenteilung der Alkaloïde ist zuerst die Methode von Dragendorff zu erwähnen, welche neben der Reinigung in eingehender Weise Gruppenteilung durch systematische Anwendung von Lösungsmiteln erstrebt (64). Sie empfiehlt sich durch Vollständigkeit, da auſser Alkaloïden viele andere organische Stoffe berücksichtigt sind, und daneben durch weitgehende Teilung, sowie durch den Umstand, daſs Reinigung und Gruppenteilung Hand in Hand gehen. Für die Unterabteilungen werden Form und Farbe herangezogen, für die endgültige Bestimmung der einzelnen Alkaloïde werden hauptsächlich Farbenreaktionen benutzt. Die Dragendorffsche Methode erfordert Flüssigkeitsmengen und einen Zeitaufwand (bei vollständiger Ausführung etwa eine Woche), die für mikrochemische Arbeiten zu groſs sind. Versuche, diese bewährte Methode durch Anwendung kleiner Flüssigkeitsmengen den Bedingungen mikrochemischer Arbeit anzupassen, sind an der häufigen Entstehung von Emulsionen gescheitert, deren Klärung bei kleinen Flüssigkeitsmengen unverhältnismäſsig groſsen Zeitverlust mit sich bringt. Man würde für besonders verwickelte Untersuchungen diese Übelstände in den Kauf nehmen, wenn die Gruppenteilung gleichmäſsig scharf wäre. Dies ist indessen nicht der Fall und ist auch bei Gruppenteilung, die sich auf das Verhalten zu Lösungsmitteln stützt, nicht zu erreichen,

da manche Alkaloïde in ungleicher Menge von mehr als einem Lösungsmittel aufgenommen werden.[1]) Bei Anwendung der Dragendorffschen Methode werden mikrochemische Reaktionen gute Dienste beweisen, um die kleinen Mengen von Alkaloïden aufzufinden, welche sich in verschiedene Gruppen verzettelt haben. Die Reinigung saurer Lösungen durch Ausschütteln mit Petroleumäther und Benzen und die ausführlichen Angaben über Substanzen, welche neben den Alkaloïden von verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen werden, behalten grofsen Wert, wenn man auch auf die vollständige Anwendung der Methode verzichtet.

Von anderen Methoden ist das Sublimationsverfahren von Helwig[2]) zu erwähnen und die Niederschlagsmethode von Fresenius. Die Zahl der Alkaloïde, welche von Helwig als sublimierbar aufgeführt werden, liefse sich noch um ein beträchtliches vermehren — es gehören u. a. auch das Cocaïn und sämtliche Chinabasen hierher, und die Zahl derjenigen, welche sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen (Pilokarpin, Cytisin), scheint recht klein zu sein. Einzelne Sublimate sind von Haus aus krystallinisch (Chinamin, Atropin), andere können durch geeignete Lösungsmittel zu charakteristischen Krystallen umgewandelt werden (Cocaïn, Cinchonidin, Homocinchonidin durch Wasser, Strychnin, Morphin durch Ammoniak); leider versagt dieses Hilfsmittel gerade bei den Alkaloïden, für welche es auch im übrigen an guten Reaktionen fehlt (Aconitin, Veratrin). Für Gruppenteilung nach dem Ansehen sind die meisten Sublimate einander zu ähnlich, feinkörnig oder pulverig; für Trennung ist der Abstand in Sublimierbarkeit zu klein. Dagegen ist die Sublimation ein schätzenswertes Hilfsmittel, von unreinen, schlecht krystallisierenden Niederschlägen tadellose Krystallisationen zu erzielen.[1])

---

[1]) So kommt Brucin in drei Gruppen (5, 7, 8), Berberin in den Gruppen 4, 6, 9, 11, Narceïn in 5, 9, 10, 11, Veratrin in 4, 5, 7, 8 vor.

[2]) Das Mikroskop in der Toxikologie, Mainz, 1864. S. auch die Mitteilungen von Guy über Sublimationstemperaturen im Pharm. J. VIII u. IX.

[3]) Ausführlich dargestellt in dessen Anleitung zur qualitat. chemischen Analyse.

[4]) Fresenius (qual. Anal. § 233, Anm.) bemerkt, dafs die Alkaloide für Sublimationsversuche vollkommen rein und frei von fremden organischen Substanzen sein müssen. Diese Forderung geht zu weit. Allerdings gelingt es nur ausnahmsweise, von Opium und von Chinarinde einen brauchbaren Beschlag

Fresenius' Versuch, auf das Verhalten zu Natriumhydroxyd und zu Natriumbikarbonat eine Gruppenteilung zu bauen, wird durch Dragendorff kurzer Hand zur Seite geschoben. Es wäre nicht zu verwundern, wenn die Darstellung in Fresenius' Anleitung zur qualitativen Analyse Erwartungen angeregt hätte, denen eine Enttäuschung folgen mufste. Denn Lösungen von Strychnin und Brucin bleiben nach Zusatz von Natriumbikarbonat nur dann klar, wenn das Entweichen von Kohlensäure verhindert wird, sonst trüben sie sich nach einiger Zeit, um so eher, eine je gröfsere Menge leicht fällbarer Alkaloïde neben dem Strychnin in Lösung ist. Andererseits ist die Fällung von Chinin und Cinchonin durch Natriumbikarbonat eine unvollständige, von der beiläufig in der erwähnten Anleitung gesagt wird, dafs sie nur innerhalb der Verdünnungsgrenze 1 : 100 statt hat. Diese, und noch mehrere andere Schwierigkeiten verlieren indessen an Gewicht, wenn es sich nicht mehr ausschliefslich darum handelt, ob ein Niederschlag entsteht oder nicht, sondern daneben um die Beschaffenheit der Niederschläge. Beispielsweise schadet es bei mikrochemischen Arbeiten gar nicht, ob neben Strychnin sich ein Anteil Chinin oder Morphin absetzt, wenn nur die Krystalle des Strychnins nicht allzu klein oder unvollkommen ausfallen. Wohl bleibt hier, wie alsbald näher gezeigt werden soll, eine ernstliche Schwierigkeit bestehen, welche bei Anwendung von Lösungsmitteln statt der Fällungsmittel sich nicht geltend macht. Mikrochemische Fällungsversuche sind aber, mit Ausschüttelungsversuchen verglichen, so wenig zeitraubend, und, wenn man sich auf Alkalien und Alkalikarbonate als Fällungsmittel beschränkt, mit so wenig Verlust an Substanz verknüpft, dafs ein mifslungener Versuch nicht viel zu bedeuten hat. Die Schwierigkeiten, mit welchen man bei dem Aufsuchen von Fällungsmethoden für Gemische von Alkaloïden zu thun hat, sind einfacherer Art als bei Mischungen anorganischer Basen, aber keineswegs leichter zu umgehen. Doppelsalze scheinen selten zu sein, um so häufiger kommen Störungen der Krystallisation vor. Mehrere Reaktionen können in gemischten Lösungen ausbleiben, wie die Krystallisation von Chininsulfat, von Strychninnitrat und Conchinaminnitrat, die Fällung des Cinchonins als Ferrocyanverbindung, andere

zu erhalten, es gelingt aber ohne Anstand mit dem rötlichen, noch ziemlich unreinen Niederschlag von Chinetum, welchen Übermafs von NaOH in einem sauren Auszug von Chinarinde hervorbringt.

verlieren ihre charakteristischen Eigentümlichkeiten (Chloroplatinate von Strychnin und von Cocaïn, Chloroaurat und Chloromercurat von Strychnin). Man ist im wesentlichen auf Fällung durch Alkalien und Alkalikarbonate beschränkt, und sieht sich bald veranlafst, Sublimation und Lösungsmittel zu Hilfe zu nehmen.[1]) Thut man dies, so ist es möglich, in 2 mgr Substanz ein Dutzend der häufiger vorkommenden Alkaloïde zu unterscheiden. Immerhin ist die Aufgabe noch schwierig genug, um mehr als einem Forscher Stoff zum Nachdenken und zu mikrochemischen Versuchen zu geben.

69. Gruppenteilung mit Hilfe von Lösungs- und Fällungsmitteln.

a. Man kann damit anfangen, die schwach angesäuerte Lösung zweimal mit Petroleumäther auszuschütteln, um Fette, Phenol, Salicylsäure u. s. w. zu entfernen. Hiernach macht man sie mit ein wenig Natronlauge alkalisch und wiederholt das Ausschütteln mit Petroleumäther, welcher jetzt Coniïn, Nikotin, Pyridinbasen, Anilin, nebst kleinen Mengen von Chinin, Strychnin, Brucin und Veratrin aufnehmen kann, von denen die flüchtigen Basen durch Destillation mit Wasser getrennt werden. Einfacher ist es, das zweite Ausschütteln fallen zu lassen, hierbei kann aber Chinin durch das anhaltende Kochen in alkalischer Flüssigkeit in Chinicin übergeführt werden. Die weitere Behandlung des Destillats ist unter 28 abgehandelt.

b. Zersetzung von Acetaten. Nach dem Ausschütteln mit Petroleumäther wird die trübe wässerige Flüssigkeit, welche die nichtflüchtigen Alkaloïde enthält, bis zur Klärung mit Essigsäure versetzt, durch vorsichtiges Abdampfen nahezu neutral gemacht und nach Zusatz von Wasser und Natriumacetat zum Aufkochen erhitzt, um Narkotin, Narceïn und Papaverin abzuscheiden (46, a, b). Man beachte, dafs Papaverinacetat langsam zersetzt wird und dafs kleine Mengen von Narceïn nicht zum Absatz gelangen. Die Trennung der Alkaloïde dieser Gruppen ist unter 46 besprochen.

[1]) Es sei gegeben eine Lösung, welche Strychnin, Chinin und Cinchonin enthält. Das Chinin kann fast vollständig als Oxalat abgeschieden werden, dagegen werden Strychnin und Cinchonin durch $NaHCO_3$, durch $PtCl_4$, durch Kaliumferrocyanid zusammen niedergeschlagen, und sind in den Niederschlägen kaum zu unterscheiden. Man dampfe mit Na_2CO_3 ab, sublimiere, lasse das Strychnin in dem Beschlage unter Ammoniak krystallisieren und übergiefse nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol, welcher die Strychninkrystalle fast unversehrt zurückläfst.

c. Fällung mit Kaliumnitrat. Man engt die Lösung mit dem Waschwasser von b so weit ein als thunlich ist, ohne Trübung zu veranlassen und versetzt sie mit einer kleinen Menge von Kaliumnitrat. Ist Cinchonamin (60, b) oder Conchinamin (59, b) in erheblicher Menge zugegen, so erfolgt Trübung; Berberin (34, f) und Strychnin (37, c) werden ohne vorhergehende Trübung abgeschieden, letzteres, wie auch Conchinamin, nur dann, wenn viel davon in Lösung ist. Man rührt reibend um und wartet fünf Minuten ab. Zeigen sich Anfänge von Krystallbildung, so kann dieselbe durch sehr gelindes Erwärmen so weit gefördert werden, dafs die Krystalle, wenngleich klein (von Cinchonamin 10—20 μ), doch erkennbar ausfallen. Bleibt die Krystallbildung aus, so mache man in einem kleinen Tropfen den Versuch, sie durch Hinzufügen von Kryställchen, welche man am Rande des Tropfens zerreibt, hervorzurufen. Dies gilt vor allem für das schwierig krystallisierende Nitrat des Conchinamins (59, b). Berberinnitrat ist genügend durch die bräunlichgelbe Farbe seiner dünnen Nadeln gekennzeichnet, Cinchonaminnitrat durch die kleinen tafelförmigen Krystalle (Rauten und Sechsecke). Man löst die Nitrate in heifsem Wasser, fügt ein wenig Natriumbikarbonat zu und erwärmt abermals. Strychnin scheidet sich in kurzen prismatischen Kryställchen ab (35, b, Fig. 46), Cinchonamin bildet sternförmige Dendriten, wie Cinchonidin, Berberin (nach völligem Erkalten) einen moosähnlichen Saum um den Tropfen, Conchinamin einen amorphen Niederschlag, welcher bei Siedhitze schmilzt.

d. Fällung mit Natriumsulfat oder mit Kaliumoxalat. Natriumsulfat kann dienen, aus neutral reagierender Lösung Chinin und Hydrochinin, im Übermafs zugesetzt auch Cupreïn und Morphin abzuscheiden. Wenn Krystallisation erfolgt, so erreichen die Krystalle des Chininsulfats eine ansehnliche Gröfse. Von den Sulfaten des Chinins, Hydrochinins und Cupreïns erhält man Nadeln bis 600 μ lang, von Morphin scharf ausgebildete rechtwinklige Prismen (30 μ), an Kryställchen von Cinchonin erinnernd. Neutrale Reaktion ist wesentliche Bedingung für die Fällung mittelst Natriumsulfat oder Kaliumoxalat. Die Fällung des Morphins mittelst Natriumsulfat wird man kaum absichtlich ausführen, sie kann aber leicht beiläufig vorkommen und dazu führen, dafs Morphin neben Chinin übersehen wird. In Lösungen, die Chinin als untergeordneten Bestandteil enthalten, bringt Natriumsulfat starke Trübung hervor, die zu öligen Tropfen

zusammenfließt, aber kaum zur Krystallisation zu bringen ist, manchmal auch nicht durch Reiben mit Krystallen von Chininsulfat. Liegt dieser Zustand vor, so müssen Chinin, Hydrochinin und Cupreïn als Oxalate abgeschieden werden. Wendet man einen beträchtlichen Überschuß von Kaliumoxalat an, so erfolgt auch aus verdünnten Lösungen vollständige Abscheidung. Gelindes Erwärmen erweist sich auch hier nützlich, um gute Ausbildung der Krystalle zu erzielen. Man läßt hiernach das Präparat, mit einem Uhrglas bedeckt, fünf Minuten stehen, bevor man die Flüßigkeit abzieht und die Krystalle auswäscht. Cupreïn wird durch Ammoniak oder Natronlauge ausgezogen, und weiter mittelst Platinichlorid geprüft (62, b, d); Chinin und Hydrochinin werden als Acidperjodide (Herapathite) unterschieden (49, c; 56, d).

e. Fällung mit Natriumbikarbonat. Der mäßig konzentrierten Flüssigkeit wird ein wenig Natriumbikarbonat zugesetzt und (unter Bedeckung mit einem Uhrglas) die Krystallisation des Morphins abgewartet. Bei größeren Mengen des Alkaloids entstehen rechtwinklige Prismen, muß man lange warten, so bildet sich ein amorpher Saum, den man durch Reiben mit Kryställchen von Morphin zum Krystallisieren zu bringen sucht. Mit dem Morphin kann Thebaïn in sehr kleinen quadratischen Täfelchen niederfallen (40, a, Fig. 56), ferner Chinamin und Conchinamin, letzteres der Abscheidung als Nitrat entgangen, beide amorph, das Chinamin durch Erwärmen, leichter mit Hilfe von verdünntem Alkohol, in dünne nadelförmige Krystalle (100—200 μ) umzuwandeln.[1]) Geraume Zeit nach den prismatischen Krystallen des Morphins zeigen sich weit kleinere Sphäroïde und Sterne von Cinchonidin und noch später Stäbchen und Quadrate von Cinchonin und Strychnin. Man ziehe die Mutterlauge ab, sobald sich ein der-



Fig. 76. Fällung gemischter Alkaloide mit $NaHCO_3$. 1. Morphin; 2. Cinchonidin; 3. Chinamin; 4. Strychnin; 5. Cinchonin.

[1]) Übermaß von Fällungsmittel macht, daß die Krystalle klein ausfallen. Die längsten Nadeln erhält man mit kleinen Mengen von Na_2CO_3 oder NaOH. Bleibend amorph neben Conchinamin auch Aconitin.

artiger feinkrystallinischer Absatz zeigt, und trenne nach einmaligem Auswaschen Morphin von Thebaïn mittelst Natronlauge (44) oder durch fraktionierte Fällung mit Natriumkarbonat (47). Sicherer ist es, Thebaïn mittelst Benzen auszuziehen, welches zugleich Cinchonidin, Cinchonin und Chinamin löst. Ist ein starker feinkrystallinischer Niederschlag entstanden, so mufs das Morphin mit Natronlauge ausgezogen und der ausgewaschene und getrocknete Rückstand mit Alkohol übergossen werden, welcher Strychnin ungelöst läfst.

f. Fällung mit Natriumkarbonat. Die alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche Strychnin, Brucin und Chinabasen enthalten kann, wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und bis zu beginnender Trübung erwärmt. Sie setzt dabei Cinchonidin und Homocinchonidin (52, b; 61, b) in unregelmäfsigen Sternen und als gegabelte Nadeln ab, Cinchonin in weit kürzeren, nicht gegabelten Stäbchen (51, b); Chinidin in kleinen geschuppten Rauten (50, b), durch Cinchonin oft verdeckt; Strychnin in kleinen Quadraten (35, b), aber auch in Stäbchen von 15—20 μ, die kaum von den Stäbchen des Cinchonins zu unterscheiden sind. Geht die Abscheidung zu langsam vor sich, so beschleunigt man sie durch Zusatz von ein wenig Ammoniak oder Natronlauge. Brucin gelangt, aus gemischten Lösungen abgeschieden, wohl niemals zur Krystallisation; es bildet eine bräunlich durchscheinende Trübung (36, a). Ebenso Veratrin. Für beide Alkaloide fehlt es an Mitteln, sie in gemischten Lösungen zu mikroskopischer Wahrnehmung zu bringen. Strychnin kann von allen anderen Alkaloiden dieser Gruppe mit Hilfe von Alkohol getrennt werden. Cinchonidin wird aus neutral reagierender Lösung durch Seignettesalz oder Natriumtartrat niedergeschlagen. Das Tartrat des Cinchonidins bildet kleine Rauten und Quadrate. Chinidin wird nur durch ein sehr grofses Übermafs von Seignettesalz gefällt, in Gestalt schwierig krystallisierender Tröpfchen, und auch die Abscheidung des Cinchonidintartrats verläuft weniger schnell als die Fällung des Chinins mittelst Kaliumoxalat. Für das Chinidin ist man auf die Fällung als Chinidinjodhydrat (50, c) angewiesen, welche in der mit anderen Alkaloiden und mit Alkalisalzen beladenen Flüssigkeit sehr erschwert ist. Man konzentriere in schwierigen Fällen bis zur Entstehung eines trüben Saumes und säe in diesem einige mikroskopische Kryställchen von Chinidinjodhydrat aus. Tritt Krystallbildung ein, so wird dieselbe durch Reiben und Um-

rühren verbreitet. — In der Lösung, welche Cinchonin, Brucin und Veratrin als Tartrate enthält, kann Cinchonin durch fraktionierte Fällung mit Natriumbikarbonat gefunden werden (51, b). Brucin wird nach 37a und d aufgesucht. Für den Nachweis von Veratrin bleibt man auf Farbenreaktion angewiesen. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine rote Lösung, die charakteristisch für Veratrin ist. Fällt die Farbe sehr schwach aus, so läfst man tropfenweise verdampfen, um einen stark gefärbten Saum zu erhalten.

g. Leichtlösliche Alkaloide. Atropin, Cocaïn und Brucin können aus dem Abdampfungsrückstande der Mutterlauge von e durch Sublimation abgeschieden werden, wenn ihre Quantität nicht allzu klein ist. Cocaïn und Atropin sind leicht zu verflüchtigen, das Cocaïn sublimiert vor dem Atropin und so viel leichter als Brucin, dafs die Trennung von dem letzteren, welche mit Benzen nicht zu erreichen ist, auf diesem Wege recht wohl ausgeführt werden kann. Beschläge von Cocaïn und Atropin sind durchscheinend, graulich, Beschläge von Brucin undurchsichtig weifs. Man prüft die letzteren in salzsaurer Lösung mit Platinichlorid (36, b, Fig. 50). Beigemengtes Cocaïn schadet nicht, weil Platinichlorid mit Brucin eine weit empfindlichere Reaktion giebt als mit Cocaïn. Beschläge von Atropin werden schon durch Anhauchen zum Krystallisieren gebracht (31, a), Beschläge von Cocaïn durch Erwärmen mit Wasser (30, a). In gemischten Beschlägen krystallisiert Cocaïn leichter als Atropin. Man macht mit ihnen die Probe, indem man mit einem Tropfen Wasser erwärmt und nach dem Erkalten mit der Spitze eines Platindrahts Teilchen krystallisierter Niederschläge von Cocaïn und Atropin an verschiedene Stellen des Randes bringt. Wo Übereinstimmung von Krystallen und gelöster Substanz statt hat, vermehren die eingeimpften Krystalle sich mit grofser Schnelligkeit. Soll auch nach Codeïn, Cytisin und Pilokarpin gesucht werden, so mufs man von vornherein Scheidung auf nassem Wege anwenden, und hierfür ist es ratsam, vorher die angehäuften Alkalisalze wegzuschaffen. Dies geschieht durch Ausschütteln mit Chloroform. Der Verdunstungsrückstand wird mittelst Salzsäure in neutrale Lösung gebracht. Unter jeweiligem Erwärmen wird Natriumkarbonat in kleinen Anteilen zugesetzt, bis am Rande Tröpfchen erscheinen. Alsdann wird ein kleiner Tropfen zur Seite gezogen und in diesem die Probe gemacht, zuerst mit Kryställchen von Cocaïn, und wenn diese ohne Wirkung bleiben

mit Kryställchen von Atropin. Erfolgt Krystallbildung, so wird dieselbe durch Vereinigung der Tropfen auf die Hauptprobe übertragen. Man sehe sich vor, dafs nicht durch zu starkes Einengen und zu grofsen Zusatz von Natriumkarbonat mit dem Cocaïn Atropin zur Krystallisation gelangt. Mit dem Cocaïn und Atropin können Brucin und Reste von Cinchonidin und Cinchonin zur Abscheidung gelangen, die beiden letzteren krystallisiert, teils in der gewöhnlichen Form, teils als Sphäroïde, die anfangs klar und farblos, später bräunlich getrübt erscheinen. Vollständige Abscheidung des Atropins ist leichter mit Natriumhydroxyd als mit Natriumkarbonat zu erreichen. Die Krystallisation ist einzuleiten, sobald leichte Trübung auftritt, sie schreitet darin schneller fort, als in einem dichten Niederschlage. Läfst sie nach, so mischt man wieder ein wenig Natronlauge zu. Sind die Krystalle von Cocaïn und Atropin sehr klein und unansehnlich oder mit viel Brucin und Cinchonidin gemengt, so gehe man nach dem Auswaschen zur Sublimation über, löse die ersten Beschläge in heifsem Wasser und bringe zur Krystallisation. Man erhält auf diesem Wege tadellose Präparate. Ist alles Atropin abgeschieden, so wird die Mutterlauge — wiederum in einem abgesonderten Tröpfchen — durch Hinzufügen einiger Kryställchen auf Codeïn geprüft. Atropin krystallisiert aus gemischten Lösungen weniger leicht als Cocaïn, Codeïn weniger leicht als Atropin; man mufs deshalb die zugefügten Kryställchen am Rande des Tropfens verreiben und ziemlich lange warten ehe man sich entscheidet. Codeïn bildet kurze rhombische Prismen mit Doma, von der in Fig. 54 (39, a) abgebildeten Form. Ist auch dieser Versuch zu Ende geführt, so wird die Mutterlauge vorsichtig eingeengt, um kleine Mengen von Narceïn und Berberin, die bis hierher in Lösung geblieben sind, zur Krystallisation zu bringen (42, a). Die letzte Mutterlauge wird mit Salzsäure übersättigt und abgedampft, um nach 29, b auf Pilokarpin untersucht zu werden. Erhält man nur schwarze Krystalle und an dem Überschusse von Substanz einen violettlichen Saum, so lasse man sich nicht abschrecken. Man bringe nach dem Trocknen einen Tropfen Wasser an die Berührungsstelle von Substanz und Reagens und lasse abermals bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Es zeigen sich dann in der Nähe des violettlichen Saums um die schwarzen Körner und Krystalle grüne Ränder, die sich bei wiederholter Behandlung mit Wasser zu grünen Scheiben von 100—200 μ gestalten.

Cytisin neben Pilokarpin mittelst des Jodoplatinats (32 b, c) nachzuweisen ist nicht gelungen. Dafür zeigte sich die Möglichkeit, beide Alkaloide ohne besondere Mühe in Sublimationsprodukten nachzuweisen. Dampft man gemischte Lösungen von Pilokarpin und Cytisin mit einem Übermaſs von Natriumkarbonat ab und sublimiert, so erhält man einen flüssigen Beschlag von stark basischer Beschaffenheit. Versetzt man die Lösung desselben in Salzsäure mit Platinichlorid, so scheiden sich zuerst gelbe Quadrate und Rauten (70°) ab, zu Kreuzen gruppiert, welche an das Bromoaurat von α-Pikolin erinnern. Sie gehören dem Sublimationsprodukt des Pilokarpins an. Später erscheinen schiefwinklige Leisten und Nadeln, welche sich mit auffallender Regelmäſsigkeit als Pinsel und Bürsten an die soeben beschriebenen Rauten und Quadrate heften. Ihr Erscheinen zeigt die Anwesenheit von Cytisin an. Beide Chloroplatinate lassen nach Form und Löslichkeit vermuten, daſs die fraglichen Sublimationsprodukte der Pyridinreihe angehören. Dieselben Formen und Wachstumserscheinungen zeigen die Bromoplatinate; sie sind dunkler von Farbe (orange) und weniger löslich, so daſs ein Zusatz von Natriumbromid bei dieser Reaktion zu empfehlen ist. Die Jodoplatinate krystallisieren schwierig, in denselben Formen.



Fig. 77. Bromoplatinate der Sublimationsprodukte von Pilokarpin und Cytisin. 1. Pilokarpin; 2. Cytisin; 3. Gemisch von Pilokarpin u. Cytisin. 90:1.

70. Abgekürzte Methoden für häufig vorkommende Gemenge von Alkaloïden.

a. Atropin und Cocaïn neben Chinabasen. Gewöhnlich wird Chinin, und zwar in vorherrschender Menge, zugegen sein. Liegt Chininsulfat vor, so ziehe man die krystallinische Substanz mit kaltem Wasser aus, welches Salze von Atropin und Cocaïn nebst sehr wenig Chininsulfat auflösen wird. Liegt ein Gemenge der freien Basen oder ihrer Chlorhydrate vor, so kann das Chinin aus neutraler Lösung mittelst Natriumsulfat als schwerlösliches normales Sulfat (49, b) abgeschieden werden. Sicherer und im ganzen auch schneller fördernd ist die Abscheidung des Chinins als Oxalat (69, d). Hat

die Krystallisation den Rand des Probetropfens erreicht, so ziehe man die Mutterlauge ab und lasse sie noch einmal durch die Krystallmasse filtrieren. Man braucht alsdann nicht lange auf vollständige Abscheidung zu warten. Die Mutterlauge wird mit Natriumkarbonat abgedampft, aus dem Rückstand durch einmaliges Ausziehen mit kaltem Wasser der gröfste Teil der Alkalisalze entfernt, und hiernach durch vorsichtige Sublimation Atropin und Cocaïn abgeschieden. Man achte darauf, den Abstand zwischen Probe und auffangender Glasplatte recht klein zu nehmen und die letztere durch einen Tropfen Wasser zu kühlen, da die Dämpfe von Atropin und Cocaïn nicht so leicht zu verdichten sind wie Dämpfe von Strychnin oder Cinchonin. Löst sich bei dem Ausziehen der Alkalisalze alles zu einer trüben Flüssigkeit, so schüttele man diese mit Chloroform aus, bringe den Verdunstungsrückstand mittelst Salzsäure in neutrale Lösung und scheide aus dieser zuerst nach 69 f mittelst Natriumkarbonat Cocaïn, danach mittelst Natriumhydroxyd Atropin in Krystallen ab. Ist die Menge der Alkaloide so gering, dafs es nicht gelingt, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, so prüfe man einen Teil der Lösung mit Platinichlorid oder mit Goldchlorid auf Cocaïn (30, b, c), einen anderen Teil mit Weinsäure oder Oxalsäure und Jodlösung auf Atropin (31, c).

b. Atropin und Cocaïn neben Morphin. Man versuche zunächst, in neutraler Lösung durch Zufügen von Natriumbikarbonat möglichst schnell Krystallisation des Morphins herbeizuführen. Von Atropin kann man nach diesem Verfahren Morphin fast vollkommen trennen, von Cocaïn wird, wenn die Krystallisation des Morphins einen trägen Verlauf nimmt, eine nicht zu vernachlässigende Menge mit dem Morphin niedergeschlagen. Man wasche aus und entziehe der trockenen Krystallmasse mit Benzen das Cocaïn. Ob Atropin oder Cocaïn beigemengt war, wird durch Krystallisationsversuche, oder, wenn die Quantität sehr klein ist, durch Fällungsversuche (30, b, c; 31, c) ermittelt.

c. Morphin neben Chinin. Aus Chininsulfat wird Morphinacetat und Morphinchlorhydrat mit kaltem Wasser ausgezogen. Liegt Chininchlorhydrat vor, so ist, wie unter a, Abscheidung des Chinins als Oxalat anzuraten, umsomehr, als durch ein Übermafs von Natriumsulfat Morphin niedergeschlagen werden kann (69, d), und zwar so vollständig, dafs in der abgezogenen Flüssigkeit durch Natrium-

karbonat nur Spuren von Morphin nachzuweisen sind. Der Mutterlauge des Chininoxalats setzt man Natriumkarbonat zu, um Morphin in Krystallen abzuscheiden (38, a, Fig. 52). Zeigen sich nach einigen Minuten keine Krystalle, so zerreibe man in einem Teil der Lösung einige mikroskopische Morphinkryställchen und füge, wenn Krystallisation eingetreten ist, dies Tröpfchen wieder zur Hauptprobe.

d. Strychnin und Brucin neben Chinin. Man scheide das Chinin, wie unter a und c angegeben, als Oxalat ab. Ein Tröpfchen der Mutterlauge wird mit Platinichlorid geprüft. Erfolgt ein starker Niederschlag, so kann der Versuch gemacht werden, Strychnin in Krystallen abzuscheiden (37, a), anderenfalls geht man zu 37, e über. Sublimation ist bei diesem Verfahren nicht anzuraten, da die Zersetzungsprodukte der Oxalsäure störend sind. Will man nicht nach 37a und c verfahren, so schüttele man die alkalisch gemachte Lösung mit Chloroform aus, bringe in dem Verdunstungsrückstand das Strychnin mit Ammoniak zum Krystallisieren und ziehe danach das Brucin mit Alkohol aus, um es, in Salzsäure gelöst, als Chloroplatinat (36, b, Fig. 50) nachzuweisen.

Die Trennung der Strychnosalkaloide findet man unter 37.

Opiumbasen, Trennung derselben, 44—47.

Opium, Abscheidung und Erkennung der wichtigsten Basen, 48.

Chinabasen in unreinem Chininsulfat, 53—55.

e. Untersuchung von Chinarinde. Man kann das Verfahren anwenden, welches de Vry zur Abscheidung der gemengten Alkaloide (Chinetum) angegeben hat. Die zerhackte Rinde wird mit warmer verdünnter Säure ausgezogen und noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Die gemischten Auszüge werden eingeengt und mit einem Übermaſs von Natronlauge versetzt. Man läſst absitzen oder zentrifugiert und gieſst die dunkelrotbraune Flüssigkeit auf ein Filter ab. Den hellrötlichen Niederschlag wäscht man durch Umrühren mit kaltem Wasser und Abgieſsen aus. Will man damit nach 53 und 55 verfahren, so muſs er durch Auflösen in verdünnter Säure und nochmaliges Niederschlagen mit Übermaſs von Natronlauge gereinigt werden. Einfacher ist es, mit dem Niederschlage erster Fällung nach 54 vorzugehen. Man sublimiere bei möglichst niedriger Temperatur. Der erste Beschlag wird nach 55 auf Cinchonin untersucht, der zweite Beschlag wird mit Wasser gekocht, um Cinchonidin zum Krystallisieren zu bringen. Einen kleinen Gehalt an Cinchonidin

suche man am Rande des Tropfens. Grofse Sterne (50 μ und darüber) mit blattförmig verbreiterten Strahlen und lange sechsseitige Leisten weisen auf Homocinchonidin. Den Sublimationsrückstand löst man in verdünnter Essigsäure, dampft ab, löst in Wasser und trennt von zurückgebliebenen Verunreinigungen. Der Lösung setzt man in kleinen Anteilen Kaliumoxalat zu, welches zunächst Verunreinigungen niederschlägt. Zeigen sich neben flockig-klumpigem Niederschlag Nadeln von Chininoxalat, so hemmt man die Fällung durch Zufügen von Wasser und zieht die Lösung klar ab, um hiernach die Fällung mit Übermafs von Kaliumoxalat zu Ende zu führen (69, a). Die Mutterlauge wird mit Kaliumjodid auf Chinidin geprüft (50, c). Man kann einen Teil derselben zurückhalten, um darin einen sehr kleinen Gehalt an Chinidin mittelst Goldchlorid (50, e) aufsuchen zu können. Gelingen die letztbeschriebenen Versuche nicht, so darf hieraus noch nicht die Abwesenheit des Chinins und Chinidins gefolgert werden; sie sind alsdann mit einem Teil des weiter oben erwähnten rötlichen Niederschlages, ohne vorhergegangene Sublimation zu wiederholen, da die Möglichkeit vorliegt, dafs bei ungenügendem Auswaschen oder zu weit getriebenem Erhitzen Chinin und Chinidin Zersetzung erlitten haben.

71. Dauerpräparate.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über die Herstellung von Dauerpräparaten, die in weit gröfserem Umfange, als anfangs angenommen wurde, mit Erfolg versucht worden ist, und berufen scheint, bei der Anwendung mikrochemischer Reaktionen, insbesondere für das Aufsuchen von Alkaloïden, Beschreibungen und Abbildungen durch zuverlässige Vergleichsobjekte zu ergänzen. In erster Reihe kommen hier zur Krystallisation gebrachte Sublimate und Präcipitate der freien Basen in Betracht. Sie vertragen keinen Kanadabalsam, auch Glyceringelatine ist mifslich. Am besten hat sich trockene Aufbewahrung bewährt, die in folgender Weise zustande gebracht wird. Man schleift ein Ende eines Glasrohrs glatt, dessen innerer Durchmesser um 1,5 mm kleiner ist, als das runde Deckglas, also etwa 8,5 mm, breitet einen Tropfen Mastixfirnis, oder ein Gemisch von Schellackfirnis und weichem Kanadabalsam auf einem Kork aus, drückt das Glasrohr auf diesen und darnach auf den Objektträger, so dafs um die einzuschliefsende Stelle ein Ring von zähem Firnis entsteht, auf welchem das Deckglas durch leichtes Andrücken befestigt wird. Am

nächsten Tage wird der Verschlufs mit schwarzem Spirituslack vervollständigt. Salze der Alkaloïde, wie Chininoxalat, Chinidinjodhydrat, können in Kanadabalsam eingeschlossen werden. Man erwärmt den Balsam, bis eine erkaltete Probe hart erscheint (Mikr. Anal., S. 17) und löst ihn in Benzen. Chloroform ist für den vorliegenden Zweck nicht geeignet, weil es viele Substanzen auflöst, die in Benzen unversehrt bleiben. Das ausgewaschene und lufttrockene Präparat wird mit Benzen befeuchtet und ein kleiner Tropfen der ölähnlichen Balsamlösung darauf ausgebreitet. Nach einer Viertelstunde wird ein zweites Tröpfchen derselben Lösung aufgesetzt und hierauf das sorgfältig geputzte Deckglas gelegt. Das Andrücken des Deckglases ist mit Behutsamkeit auszuführen, um nicht charakteristische Gruppen von Krystallen zu zerstören. Handelt es sich um sehr zerbrechliche Krystalle, so lasse man mehrere Stunden lang erhärten, setze dann ein Tröpfchen Benzen auf, in dieses ein Tröpfchen der Balsamlösung und lege nun sogleich das Deckglas auf. Krystalldrusen von beträchtlicher Dicke werden durch einen Ring von gummiertem Papier oder von Bleifolie geschützt. Man füllt die so gebildete flache Zelle mit Balsamlösung, und verfährt nach einer halben Stunde bei dem Auflegen des Deckglases wie soeben angegeben wurde. An Stelle von Balsamlösung kann sehr wohl eine Lösung von Dammarharz in Benzen angewendet werden. Sollte das Harz zu spröde sein, so setze man 20 Prozent Mastix zu. Die Lösung wird nach einigen Tagen vollkommen klar; Filtrieren ist nicht wohl thunlich. Luftblasen können durch vorsichtiges Drücken auf das Deckglas ausgetrieben werden, doch ist es besser, ihrem Entstehen vorzubeugen, indem man die Präparate vor dem Auftragen der Harzlösung mit Benzen tränkt. Nach dem Auflegen der Deckgläser entfernt man hervorgequollene Harzlösung mittelst eines spitzigen Messers von dem Rande derselben und legt die Präparate für zwei bis drei Tage beiseite, um sie später durch Abkratzen und durch Abwischen mit Benzen zu reinigen. Bei einer Temperatur von 50° erfolgt das Erhärten in fünf bis sechs Stunden. Mit den meisten Chloroplatinaten, Jodoplatinaten und Chloromercuraten kann man ebenso verfahren, nur hat man besondere Sorgfalt auf das Auswaschen der Krystalle zu verwenden, weil sonst nach einigen Tagen Trübung und gelbe oder braune Färbung der Harzmasse eintreten kann. Vertragen die Krystalle Berührung mit Alkohol, so wird durch An-

wendung desselben das Auswaschen und Trocknen ungemein erleichtert und beschleunigt. Man halte das Präparat nach ein- oder zweimaligem Auswaschen in geneigter Stellung und führe mit einem Glasstäbchen einen Tropfen Alkohol um dasselbe. Man wird die wässerige Flüssigkeit vor dem Alkohol zurückweichen sehen und kann mittelst dieses Kunstgriffs die Krystalle in kurzer Zeit fast vollständig von der anhängenden Flüssigkeit befreien. Am meisten Schwierigkeit machen Präparate, welche von Wasser und auch von Alkohol angegriffen werden (Jodoplatinat von Acetanilid, von Pilokarpin), man ist hier genötigt, zu Filtrierpapier zu greifen, wovon man Streifen mit den feuchten Krystallen in Berührung bringt, um ihnen die Mutterlauge möglichst zu entziehen. Man thut am besten, in solchen Fällen von der Anwendung von Harzlösungen abzusehen und sich mit Aufkitten eines Deckglases zu begnügen.

Mikrochemische Analyse

organischer Verbindungen.

Heft IV.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

der wichtigsten organischen Verbindungen

von

H. Behrens,
Professor an der Polytechnischen Schule zu Delft.

Viertes Heft.
(Karbamide und Karbonsäuren.)

Mit 94 Figuren im Text.

Hamburg und **Leipzig.**
Verlag von Leopold Voss.
1897.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig

Inhaltsangabe.

I. Karbamide.

II. Aliphatische Karbonsäuren.

1. Mit Wasser überdestillierende Fettsäuren.

2. Säuren von höherem Siedepunkt.

3. Unzersetzt sublimierende Säuren.

4. Nicht flüchtige Säuren.

5. Amidosäuren.

III. Aromatische Karbonsäuren.

1. Benzoesäure und Derivate derselben.

2. Oxysäuren.

3. Zimtsäure und verwandte Verbindungen.

4. Dikarbonsäuren.

5. Polykarbonsäuren.

6. Kampfersäure und verwandte Verbindungen.

7. Pyridin- und Chinolinkarbonsäuren.

I. Karbamide.

1. Karbamid (Harnstoff), $CO<^{NH_2}_{NH_2}$.

a. Prismatische, meist unvollkommen ausgebildete Krystalle von ansehnlicher Gröfse, nach Querschnitt und optischem Verhalten dem tetragonalen System angehörig. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Bei 132° erfolgt Schmelzung, bei höherer Temperatur Zersetzung in Ammoniak und Cyanursäure ($C_3N_3(OH_3)$, die als weifse, schwerlösliche Masse zurückbleibt.

Mit Säuren verbindet Harnstoff sich zu Salzen, die meistens gut krystallisieren. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und mit Alkalien wird er zersetzt, unter Bildung von Ammoniak und Kohlendioxyd, $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$. Auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser erfolgt diese Zersetzung; unterhalb des Siedepunktes können Lösungen in Wasser ohne Verlust konzentriert werden. Stark angesäuerte Lösungen lassen nach Zusatz von Phosphormolybdänsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von Ammoniumphosphomolybdat fallen.

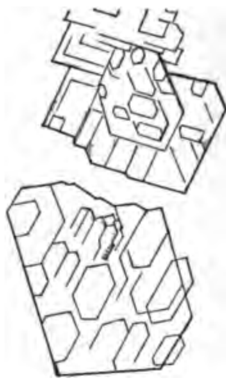


Fig. 1. Harnstoffnitrat. 90 : 1.

b. Konzentrierte Salpetersäure bringt in konzentrierten Lösungen von Harnstoff schöne schiefwinkelige Tafeln hervor, die ansehnliche Gröfse erreichen können. Sie sind farblos, oft mit regelmässig angeordneten, kleineren Individuen besetzt und nach Art von Dachziegeln aufeinander übergreifend. Die Polarisation ist ziemlich schwach. Auslöschungswinkel prismatischer Krystalle 40°; spitzer Winkel der Rauten 82°. Um dieser Reaktion, welche den Harnstoff sehr gut kennzeichnet, die gröfste Empfindlichkeit zu geben, enge man die Harnstofflösung so weit wie möglich ein und setze

konzentrierte Salpetersäure in beträchtlichem Übermaſs zu. Die Krystallbildung ist nach etwa fünf Minuten beendet.

c. Viel weniger empfindlich ist die Reaktion mit Oxalsäure. Die Krystalle des Oxalats sind scharf ausgebildete schiefwinklige Tafeln, die oft eine Gröſse von 50 μ erreichen. Sie polarisieren ziemlich stark mit einem Auslöschungswinkel von 36°. Die schiefe Endfläche macht mit dem Prisma einen Winkel von 97°; der spitze Winkel ist durch eine Fläche abgestumpft, welche mit der schiefen Endfläche einen Winkel von 126° macht. Nach dieser Abstumpfungsfläche verwachsen die Krystalle zu herzförmigen Zwillingen, mit einem spitzen Winkel von 72°, und die Auslöschungsrichtung ist ebenfalls in dieser Fläche gelegen. Von normalem Ammoniumoxalat, welches in stark polarisierenden Nadeln mit gerader Auslöschung krystallisiert, ist Harnstoffoxalat leicht zu unterscheiden, dagegen kann die Unterscheidung von Ammoniumbioxalat Schwierigkeit machen. Die Krystalle des letzteren sind meistens symmetrischer, dicker und kürzer, doch kommen auch Individuen vor, deren Enden denen der Krystalle von Harnstoffoxalat ähnlich sehen. Die Auslöschung wechselt von 6° bis 27°.

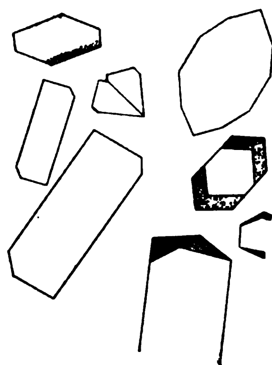


Fig. 2. Harnstoffoxalat. 90 : 1.

d. Platinichlorid bringt in Lösungen von Harnstoff bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystallbildung zuwege, auch nicht nach Zusatz von Salzsäure. Erwärmte Lösungen lassen nach kurzer Zeit Krystalle von Ammoniumchloroplatinat fallen. Eine Lösung von Platinichlorid in Essigäther kann dienen, um Harnstoff in festem Zustande von Ammoniumsalzen zu unterscheiden. Ersterer bleibt darin unverändert, während die letzteren ohne Änderung der Form in gelbes Ammoniumchloroplatinat übergeführt werden (v. Schröder, in Ztschr. f. an. Ch. 22, 135).

e. Palladonitrat bewirkt in Lösungen von Harnstoff keine Krystallbildung. Setzt man ein wenig Natriumchlorid zu, so entstehen spitze Rauten und linsenförmige Kryställchen (30—50 μ) von schwefelgelber Farbe, die zu Drusen (150 μ) von recht auffallenden Formen verwachsen. Palladobromid löst sich nach Zusatz von Harnstoff, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller durch Er-

wärmen, und an Stelle des flockigen, rotbraunen Niederschlages erscheinen gelbbraune Körner und Stäbchen. Diese Reaktionen werden durch Übermafs von Natriumchlorid und durch freie Säuren beeinträchtigt. Um sie mit Harnstoffnitrat hervorzubringen, kann man Natriumkarbonat zusetzen, hat dann aber die Möglichkeit im Auge zu halten, dafs bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen Nadeln des Chlorids von Palladodiammonium und wenn nachmals wieder angesäuert wird, blättrige, bräunliche Krystalle des Chlorids von Palladosammonium (Mikr. An. § 150, Fig. 91) entstehen können. Sicherer ist die Anwendung von Natriumacetat. Man enge die Lösung, in welcher Harnstoff neben Ammoniak gesucht werden soll, ein, scheide durch reichlichen Zusatz von Salpetersäure Harnstoffnitrat ab, löse nach Entfernung der Mutterlauge in wenig Wasser und füge Palladonitrat, Natriumchlorid und Natriumacetat zu. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Wirkung langsam, in etwa einer halben Stunde entstehen unter dem Trocknen grofse Krystallgruppen von Harnstoffchloropalladit. Palladosammoniumverbindungen kommen unter diesen Umständen nicht zustande. Bei 50—60° erreicht man seinen Zweck in wenigen Minuten, jedoch können hierbei, wenn viel Acetat zugefügt und das Einengen weit getrieben wurde, einzelne Nadeln von Palladodiammoniumchlorid entstehen. Übrigens schadet das Eintrocknen nicht; man löst die Natriumsalze nachträglich durch Zufügen eines Tröpfchens Wasser. Von reinem Harnstoff weist Palladiumlösung 2 μgr. nach, in Gemengen von Ammoniumsalzen ist die Grenze zwischen 6 und 10 μgr. zu setzen.


Fig. 3. Harnstoffchloropalladit. 90 : 1.

f. Ist die Menge des verfügbaren Materials nicht allzuklein (0,5 mgr. Harnstoff ist auch bei Gegenwart von viel Ammoniak ausreichend), so empfiehlt sich die Überführung in Cyanursäure. Am besten eignet sich zu diesem Versuch das Chlorhydrat, welches man entweder durch Übersättigen mit Salzsäure herstellt, oder, wenn der Harnstoff mittelst Salpetersäure aus gemischten Lösungen abgeschieden ist, durch Abdampfen mit Chlorammonium. Die trockne Masse wird auf etwa 150° erwärmt, wobei sie schmilzt und weifse Dämpfe von Chlorammonium entweichen läfst. Man fährt mit vorsichtigem Erhitzen fort, bis die Masse wieder fest wird und auf einem darüber gehaltenen kalten Objektträger nur noch einen schwachen

Anflug von Chlorammonium giebt. Der Rückstand besteht aus Cyanursäure — $3\,(CO\,(NH_2)_2) = C_3N_3(OH)_3 + 3\,NH_3$, die sich als strahlig krystallinische Masse darstellt. Die von Bloxam angegebene Reaktion mit ammoniakalischer Kupferlösung eignet sich vortrefflich zum mikrochemischen Nachweis derselben. Man löse die Cyanursäure in einem Übermafs von Ammoniakflüssigkeit und füge ein wenig Cuprisulfat in verdünnter Lösung hinzu. Es entstehen dann alsbald kleine, sehr scharf ausgebildete Rauten (12—25 μ) eines sehr schwerlöslichen Cuprammoniumcyanurats. Die eigentümlich rötliche, an Kobaltosalze erinnernde Farbe dieser Verbindung geht unter dem Mikroskop verloren, dafür kommt die Rautenform auch an den kleinsten Krystallen mit aller Deutlichkeit zum Vorschein. Die Reaktion ist aus diesem Grunde und wegen der Ausschliefsung von Störungen und Täuschung durch Ammoniumsalze von Wert, obgleich sie etwas umständlich ist und verhältnismäfsig viel Material beansprucht.



Fig. 4. Cuprammoniumcyanurat. 130:1.

2. Thiokarbamid (Thioharnstoff). $CS<^{NH_2}_{NH_2}$.

a. Dicke, rhombische Prismen, oft treppenartig zu Pyramiden aufgebaut. Schmilzt bei 175°. Löslich in 11 T. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser; aus diesen Lösungen leicht und schön krystallisierend. Gegen Salpetersäure zeigt Thiokarbamid ein ähnliches Verhalten wie Harnstoff, mit Übermafs von konzentrierter Säure erhält man dicke, stark polarisierende Prismen (100—150 μ), mit gerader Auslöschung. Das Verhalten gegen Oxalsäure ist abweichend, es entsteht eine leichtlösliche Verbindung.

b. Das Verhalten des Thiokarbamids zu Palladochlorid hat wieder Ähnlichkeit mit dem des Harnstoffs. Palladonitrat bewirkt einen ziemlich löslichen Niederschlag von bräunlichen Flocken, wird nun Natriumchlorid zugefügt, so lösen sich dieselben, es entstehen braune Dendriten und mit stärkerem Zusatz von Chlorid (ebenso mit Bromid) bräunlichgelbe, spitzige Rauten (200 μ) und Spiefse (400—600 μ). Die Verbindung kann durch reichlichen Zusatz von Alkalichlorid oder Bromid ausgesalzen werden; besonders gut gelingt dies mit Natriumbromid. Es entstehen dabei nebenher leichter lösliche, blafsgelbe, monokline Prismen (60—80 μ). Palladojodid löst sich leicht in konzentrierten Lösungen von Thiokarbamid; auf reichlichen Zusatz von Natriumjodid läfst die bräunliche Lösung, welche leicht in den

Zustand von Übersättigung kommt, bräunlichgelbe Stäbchen und bernsteingelbe Quadrate und Rauten fallen. Dies Verhalten zu Pallado-jodid ist recht geeignet zur Erkennung von Thiokarbamid.

c. Ganz abweichend von dem des Harnstoffs ist das Verhalten des Thiokarbamids zu anderen metallischen Elementen. Er vereinigt sich mit ihren Chloriden, bisweilen auch mit Nitraten und Sulfaten zu Verbindungen, welche sich durch Krystallisationsvermögen, zum Teil auch durch auffallende Farben und durch Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Die Verbindungen, welche Platin, Antimon, Wismut, Quecksilber enthalten, vermögen noch Silber, Thallium und Blei aufzunehmen. Auch diese Doppelverbindungen sind durch ungewöhnliche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

d. Platinichlorid in schwachsaurer Lösung bringt nach kurzer Zeit blutrote bis bräunlichrote Stäbe und schiefwinklige Gitter (bis 2 mm) hervor, mit spitzen Winkeln von 60° (Fig. 5a). Mit wenig Platinichlorid in verdünnter Lösung erhält man leichter lösliche, blaſsgelbe Quadrate und Sechsecke (50—150 μ, Fig. 5b). Natriumjodoplatinat liefert mit Thiokarbamid drei Verbindungen. Mit Übermaſs des Fällungsmittels entstehen schwarze, metallisch glänzende Sphäroide und Sternchen (20—30 μ, Fig. 6a), später rotbraune Stäbchen (Fig. 6b, dreimal so klein, wie die des Chloroplatinats, übrigens denselben gleichend. Mit einem Übermaſs von Thiokarbamid erhält man blaſsgelbe Quadrate, Rechtecke und Rauten (Fig. 6c).



Fig. 5. Thiokarbamidchloroplatinat. 60 : 1.



Fig. 6. Thiokarbamidjodoplatinat. 90 : 1.

e. Mercurichlorid bringt farblose Nadeln hervor, die sich zu Sternen von dünnen, schmalen Blättchen ausbilden; mit einem Übermaſs von Thiokarbamid entstehen Pyramiden und verschobene Sechsecke (30—40 μ). Ähnliche, nur kleinere Krystallgebilde werden durch Mercurijodid hervorgebracht; besonders schön sind die farblosen, diamantglänzenden Pyramiden (50 μ), welche mit einem Übermaſs von Thiokarbamid entstehen

Goldchlorid zeigt gegen Thiokarbamid nahezu dasselbe Verhalten, wie Mercurichlorid Es ist dies eine Übereinstimmung, die auch bei den Sulfocyanaten von Gold und Quecksilber angetroffen wird (Mikr. An. § 26, c).

f. Silberchlorid liefert mit einem Übermafs von Thiokarbamid eine leicht lösliche, farblose Verbindung; wird ein Übermafs von Silberchlorid zugefügt, so scheiden sich farblose Nadeln ab, die eine Länge von mehreren Millimetern erreichen können. Aus verdünnten Lösungen können diese Krystalle durch Aussalzen mit Natriumchlorid abgeschieden werden. Silberjodid zeigt dasselbe Verhalten, welches, wenn nicht allein die Auflösung, sondern auch die Krystallisation von langen Nadeln ins Auge gefafst wird, für Thiokarbamid in hohem Grade charakteristisch ist. Die Silberverbindungen des Thiokarbamids vereinigen sich mit den vorher beschriebenen zu Doppelsalzen, die sich alle durch Farblosigkeit auszeichnen. Mit Platinichlorid und Platinijodid erhält man farblose Quadrate (10 μ), mit Mercurichlorid farblose quadratische Pyramiden und Kreuze (20 μ).

g. Thallosalze und Bleisalze liefern mit einem Übermafs von Thiokarbamid prismatische, farblose Krystalle, die mit Thallonitrat sehr lang ausfallen (bis 2 mm). Schwieriger als von Thallonitrat erhält man sie von dem Chlorid und Jodid. — Mit Platinichlorid und Thallochlorid bildet Thiokarbamid eine Doppelverbindung, welche in blafsgelben Stäbchen und schiefwinkligen Dendriten krystallisiert. Auffallend ist das Verhalten von Bleijodid zu den Verbindungen von Thiokarbamid mit Mercurijodid. Eine kleine Menge von Bleijodid wirkt auf die unter e beschriebenen farblosen Pyramiden von Thiokarbamidjodomercurat wie ein Farbstoff: sie erhalten eine blafsgelbe Farbe, ohne ihre Form zu ändern. Ein stärkerer Zusatz von Bleijodid bringt messinggelbe Krystalle hervor, vorherrschend quadratische Täfelchen (60—80 μ), mit diagonaler Auslöschung (rhombisch oder monoklin).

h. Wismutnitrat färbt Lösungen von Thiokarbamid dunkelgelb, ohne Krystallbildung hervorzurufen. Wird jetzt Silbernitrat zugefügt, so entstehen farblose Prismen (3—4 mm), Salpeterkrystallen gleichend. Kleinere farblose Prismen (500 μ) erhält man, wenn statt der Nitrate die Chloride genommen wurden. Sehr auffallende Reaktionen erhält man mit Wismutnitrat und Thallosalzen. Thallosulfat bringt dunkelgelbe Nadeln von ansehnlicher Länge hervor,

Thallonitrat liefert, je nach der angewandten Menge, Krystalle von verschiedener Farbe und Form, so dafs hier ein Fall derselben Art vorliegt, wir unter g beschrieben. Eine kleine Menge von Wismutnitrat färbt die langen Spiefse der Thalloverbindung (s. unter g) lichtgelb, ohne ihre Form zu ändern, durch eine gröfsere Menge Wismutnitrat erhalten sie keulenförmige Enden und wenn Wismutnitrat im Übermafs zugegen ist, entstehen ausschliefslich rechtwinklige, kurze Prismen und Tafeln von gelbbrauner bis rotbrauner Farbe, im Ansehen von den gelben Spiefsen sehr verschieden, in den Winkeln mit ihnen übereinstimmend. Diese Reaktion würde sich recht gut zur Aufsuchung von Wismut verwerten lassen, auch ist sie wohl nicht ohne Bedeutung für die Frage nach der Konstitution des Thiokarbamids.

Für die Aufsuchung sehr kleiner Mengen von Thiokarbamid kommen vor allem die Reaktionen mit Silberchlorid, mit Palladojodid, mit Platinichlorid und mit Platinijodid in Betracht (Reakt. f, b, d). Man hat hierfür die unlöslichen Metallverbindungen aus stark verdünnter Lösung niederzuschlagen, so dafs nach flüchtigem Auswaschen ein dünner Überzug von Chlorid oder Jodid auf dem Glase zurückbleibt. Auf diesem engt man dann Tröpfchen der auf Thiokarbamid zu untersuchenden Flüssigkeit ein, bis Lösung und Krystallbildung erfolgt.

Guanidin, Kreatin und Kreatinin.

Diese Körper stehen einerseits in naher Verwandtschaft zu Karbamid, andererseits in nahem Zusammenhang mit Cyanamid. Sie zeigen wenig Reaktionsfähigkeit; infolge davon ist es nicht möglich gewesen, für dieselben mikrochemische Reaktionen in gröfserer Auswahl und von der gewünschten Empfindlichkeit zu finden.

3. Guanidin, $NH = C < {NH_2 \atop NH_2}$.

a. Farblose, krystallinische, stark alkalische Masse, welche Wasser und Kohlensäure anzieht. Das Karbonat bildet grofse tetragonale Krystalle, welche sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet Guanidin leichtlösliche Salze, mit einem Übermafs von verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt es in Ammoniak und Harnstoff.

b. Salpetersäure bildet mit Guanidin ein Salz, welches in grofsen, schön ausgebildeten Rhomboëdern krystallisiert. Aus kon-

zentrierten Lösungen von Guanidinkarbonat scheidet es sich auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure sogleich ab, in verdünnten Lösungen tritt die Krystallbildung bei dem Einengen am Rande des Probetropfens ein. Übermafs von Salpetersäure wirkt lösend. Am häufigsten treten isotrope gleichseitige Dreiecke (0R) auf, die man für abgeflachte Oktaëder oder Tetraëder halten könnte, wenn nicht geneigt liegende Dreiecke und vereinzelt auftretende Rauten schwache Polarisation zeigten. Die Krystalle sind auffallend schwach umrissen. Diese Reaktion ist sehr charakteristisch; leider fehlt es ihr in Ermangelung eines Fällungsmittels für das Guanidinnitrat, an Empfindlichkeit. Versagt die Reaktion, so gehe man zu c über.

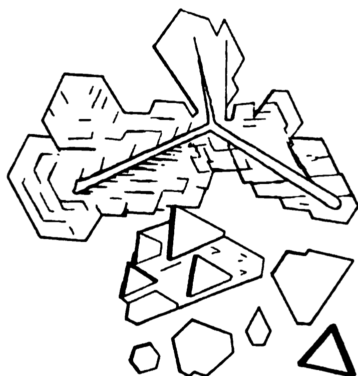


Fig. 7. Guanidinnitrat. 40 : 1.

c. Silbernitrat bewirkt in verdünnten Lösungen von Guanidinnitrat die Bildung eines schwerlöslichen Doppelsalzes, welches in langen, farblosen Spiefsen (bis 4 mm) abgeschieden wird. Setzt man Silbernitrat in kleinen Anteilen zu, so krystallisiert das Doppelsalz in langen, schiefwinkligen Prismen aus, mit einem spitzen Winkel von 72°. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion geht recht weit, da die Verbindung durch reichlichen Zusatz von festem Silbernitrat ausgesalzen werden kann. Ammoniak zerstört die Krystalle; an Stelle derselben bildet sich ein körniger Niederschlag von Guanidinsilber.



Fig. 8. Guanidinsilbernitrat. 60 : 1.

Platinichlorid, Goldchlorid, Mercurichlorid, Kaliumnitrit und Salzsäure geben in Lösungen von Guanidin keine brauchbaren Reaktionen.

d. Mischt man Guanidinsalze (am besten Guanidinkarbonat) mit dem zweifachen Volumen Harnstoff und erhitzt zum Schmelzen, so wird unter Abspaltung von Ammoniak Guanidinkarbamid (Dicyandiamidin), $CO<^{NH_2}_{NH-C}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-NH_2}{=NH}}$, gebildet. Man erhitze mit Vorsicht

und nicht länger als nötig ist um eine dünnflüssige Masse zu erzielen, was bei einer Temperatur von 160° statt hat. Das Reaktionsprodukt löst sich leicht in kaltem Wasser, wobei Cyanursäure, die bei Anwendung einer zu grofsen Menge von Harnstoff und zu hoher Temperatur entstanden sein kann, zum gröfsten Teil ungelöst zurückbleibt. Wird nun ein wenig Cuprisulfat und ein Übermafs von Natriumhydroxyd zugesetzt, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher sich alsbald Nädelchen (20—30 μ) und faserige Sphäroide der Verbindung $C_2 H_4 Cu N_4 O$ absetzen; die einzelnen Nädelchen farblos, die Sphäroide rosenrot. Das unter 1, f beschriebene Cuprammoniumcyanurat, welches gleichzeitig in kleiner Menge entstehen kann, unterscheidet sich durch die scharf ausgebildete Rautenform seiner Kryställchen. Hat man nur Sphäroide erhalten, so kann man mit gutem Erfolg aus heifsem Wasser umkrystallisieren. Die Reaktion ist empfindlich und wenn es gelingt, Sphäroide und Nadeln neben- oder nacheinander zu erhalten, auch charakteristisch.

4. Kreatin, $C_4 H_9 N_3 O_2$; Kreatinin, $C_4 H_7 N_3 O$.

a. Kreatin bildet farblose, monokline Prismen, die 74 T. Wasser zur Lösung erfordern. In absolutem Alkohol ist es nicht löslich. Verdünnte Säuren (auch Oxalsäure und Weinsteinsäure) lösen Kreatin leicht und in grofser Menge. Aus diesen Lösungen wird es, wenn dieselben mehr als 1.5% Kreatin enthalten, durch Ammoniak in schönen, prismatischen Krystallen abgeschieden, die starke, negative Doppelbrechung mit gerader Auslöschung zeigen. In der Regel sind die stärksten Krystalle als gestreckte Sechsecke ausgebildet mit Endwinkeln von 145°. Verdünnte Lösungen können nach Übersättigung mit Ammoniak durch Einengen und Zerstören der Randkrusten zur Krystallisation gebracht werden und liefern bei dieser Behandlung ebenfalls gute Krystalle. Einengen sauer reagierender Lösungen führt einen grofsen Teil des Kreatins in Kreatinin über.

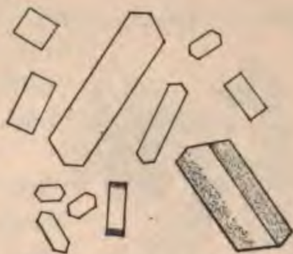


Fig. 9. Kreatin, mit Ammoniak gefällt. 90:1.

b. Kreatinin krystallisiert in farblosen, dünnen Prismen, die weit leichter in Wasser löslich sind (in 11 T. Wasser) als Kreatin, und sich auch in absolutem Alkohol lösen, so dass durch dieses Lösungsmittel Scheidung des Kreatinins von Kreatin bewerkstelligt

werden kann. Verdünnte Säuren lösen es ebenso leicht wie Kreatin; durch Übersättigung mit Ammoniak und auch durch reichlichen Zusatz von Kaliumnitrit und anderen Alkalisalzen schwacher Säuren wird es in Kreatin umgewandelt.

c. Platinichlorid, Goldchlorid, Mercurichlorid bringen in Lösungen von Kreatininsalzen keine Niederschläge hervor, auch bewirkt reichlicher Zusatz von Silbernitrat keine Abscheidung von Krystallen eines Doppelsalzes aus Lösungen von Kreatinin in Salpetersäure. Zinkchlorid bringt in konzentrierten Lösungen des Chlorhydrats allmählich einen Absatz von körnig krystallinischen Kreatinin-Zinkchlorid hervor. Freie Salzsäure verhindert die Fällung, sie kann durch Natriumacetat unschädlich gemacht werden. Diese Reaktion ist wertvoll für Abscheidung von Kreatinin aus gemischten Lösungen; für mikrochemische Erkennung desselben ist sie zu träge und die Form der Kryställchen zu unbestimmt.

d. Alkalische Kupferlösungen und ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme durch Kreatinin reduziert, dabei setzt sich aus Kupferlösungen ein weifses Pulver von Kreatin-Kupferoxydul ab. Auch diese Reaktion ist für mikrochemische Erkennung des Kreatinins nicht zu verwerten. —

5. Guanin, $C_5 H_5 N_5 O$.

a. Weifses, in Wasser auch bei Siedhitze fast unlösliches Pulver. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure und in Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd. Essigsäure und Ammoniak wirken nicht als Lösungsmittel. Salpetersäure löst Guanin, die Lösung färbt sich bei dem Abdampfen und hinterläfst einen gelben Rückstand, welcher durch Kaliumhydroxyd (nicht durch Ammoniak) rot gefärbt wird.



Fig 10. Guanin, durch Natriumacetat gefällt. 130:1.

b. Aus verdünnten Lösungen des Chlorhydrats setzen sich auf Zusatz von Ammoniak lange, farblose, schiefwinklige Prismen ab (bis 800 μ); mit starker, negativer Doppelbrechung. Kleinere Krystalle derselben Art (100—200 μ) entstehen auf Zusatz von Natriumacetat. Sie pflegen zu Garben und zu strahligen Sphäroiden verwachsen zu sein. Will man grofse Krystalle erzielen, so bringe man Natriumacetat in kleinen Anteilen zu einer warmen, verdünnten Lösung des Chlorhydrats.

c. Silbernitrat bringt in nicht allzuverdünnten Lösungen von Guanin in Salpetersäure farblose Krystalle hervor, deren Form und Gröfse von der Menge des Fällungsmittels abhängt. Ein kleiner Zusatz von Silbernitrat läfst Rauten von 10—15 μ entstehen (Fig. 11, a), mit positiver Doppelbrechung und Auslöschung in der Richtung der längeren Diagonale. Mit stärkerem Zusatz von Silbernitrat erhält man gröfsere Krystalle (80—120 μ), schiefwinklige Tafeln und Prismen des monoklinen Systems (Fig. 11, b), optisch negativ, mit einem Auslöschungswinkel von 20°. Spitzer Winkel der Täfelchen 70°. —



Fig. 11. Guanin-Silbernitrat. 130 : 1.

6. Xanthin, $C_5 H_4 N_4 O_2$.

a. Weifses oder blafsgelbliches Pulver, in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser sehr schwer löslich, am Rande des Probetropfens einen amorphen Saum bildend. Sublimiert schwierig, unter teilweiser Zersetzung, zu einem pulverigen Beschlage, der mit Wasser und mit Ammoniak nicht zum krystallisieren zu bringen ist. Sehr schwache Base, von Alkalien leichter gelöst als von Säuren. Die Lösung in Salpetersäure hinterläfst bei dem Abdampfen einen gelben Rückstand, der durch konzentrierte Natronlauge hochrot gefärbt wird.

b. Aus Lösungen von Xanthin in verdünnter Natronlauge fällt Ammoniumkarbonat gelblich durchscheinende Kügelchen und Scheibchen (30—50 μ). Die gröfsten derselben (80 μ) zeigen zwischen gekreuzten Nikols schöne Polarisationskreuze.[1]) Unter günstigen Umständen können ammoniakalische Lösungen von Xanthin gut ausgebildete Krystalle liefern, schöne Rauten und schiefwinklige Prismen von 60—80 μ), mit einem spitzen Winkel von 65°, starker, negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung, jedoch ist auf die Entstehung derselben nicht mit Sicherheit zu rechnen. Lösliche Salze von Barium, Strontium



Fig. 12. Xanthin, mit Ammoniumkarbonat aus alkalischer Lösung gefällt. Fig. 12, b. Xanthin-Silber aus heiss. Salpeters. krystallisiert. 130 : 1.

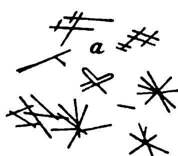
[1]) Ähnliche Sphäroide entstehen auf Zusatz von Thallonitrat zu ammoniakalischen Lösungen von Xanthin. Sie lösen sich in heifsem Wasser und kommen bei dem Erkalten wieder zum Vorschein.

und Blei bringen in alkalischen Lösungen von Xanthin körnig krystallinische Niederschläge hervor. Versuche, dieselben zu gröfseren Krystallen umzubilden, haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

c. Silbernitrat bringt in ammoniakalischen Lösungen von Xanthin einen gelatinösen Niederschlag von Xanthinsilber hervor. Derselbe löst sich in heifser verdünnter Salpetersäure, und aus dieser Lösung krystallisieren nach dem Erkalten sehr kleine Nadeln, die sich zu radialfaserigen Sphäroiden vereinigen (Fig. 12, b). Die Sphäroide messen 40—60 μ, sie sind oft paarweise verbunden.

7. Hypoxanthin (Sarkin), $C_5H_4N_4O$.

a. Feinkrystallinisches, weifses Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, daraus in Körnern und Nädelchen krystallisierend. Wird sowohl von Alkalien wie von verdünnten Säuren leicht gelöst. Aus Lösungen in verdünnten Säuren fällt Natriumacetat einen feinpulverigen Niederschlag; aus stark verdünnten, heifsen Lösungen erhält man Nadeln und kleine schiefwinklige Prismen (20—50 μ), zu Gittern und unregelmäfsigen Sternchen verwachsen (Fig. 13, a).





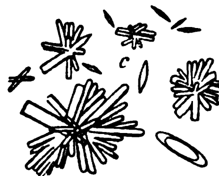


Fig. 13. Hypoxanthin, mit Natriumacetat gefällt.
Fig. 13, b. Fällung mit $AgNO_3$.
Fig. 13, c. Fällung mit $HgCl_2$.
130 : 1.

b. Aus Lösungen von Hypoxanthin in verdünnter Salpetersäure wird durch Silbernitrat alles Hypoxanthin als Silberverbindung gefällt. Der käsige Niederschlag hat das Ansehen von Silberchlorid. Er löst sich schwierig in heifser verdünnter Salpetersäure und kann aus dieser Lösung zur Krystallisation gebracht werden. Die Krystalle sind schiefwinklige Plättchen, die lebhaft polarisieren. Sie bilden Garben und Sternchen (Fig. 13, b) von 50—100 μ. Diese Reaktion ist empfindlich und charakteristisch.

c. Mercurichlorid bringt in sauren Lösung von Hypoxanthin dünne, farblose Nadeln her In heifsen Lösungen, die viel freie Salzsäure er-halten, bilden sich nach Zusatz von Mercurichlorid gröfsere Nadel und Linsen (bis 100 μ), sowie rechtwinklige Stäbchen, zu sphär-dalen Häufchen gruppiert (Fig. 13, c). Platinichlorid reagi

weniger empfindlich und charakteristisch, es bewirkt die Entstehung von radialfaserigen Kügelchen.

8. **Theobromin** (Dimethylxanthin), $C_5 H_2 (CH_3)_2 N_4 O_2$.

a. Kleine, farblose Kryställchen des rhombischen Systems, meist rechtwinklige, parallelstreifige Täfelchen. Schnell abgeschieden, bildet es rundliche Körner, deren krystallinische Beschaffenheit erst zwischen gekreuzten Nikols zum Vorschein kommt. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (1600 T. Wasser, 1400 T. Alkohol). Von Benzen wird Theobromin leichter gelöst als Kaffeïn (Fres. Ztschr. f. an. Ch. 33, S. 3). Leicht löslich in Kalilauge und in Ammoniak, unlöslich in Lösungen von Kalium- und Natriumkarbonat. Verdünnte Säuren lösen Theobromin weniger leicht als Kaffeïn. Natriumacetat scheidet aus diesen Lösungen das Theobromin in Gestalt rundlicher Körner von 20—30 μ ab (Fig. 16, a), die oft zu zweien und dreien verwachsen sind. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 300° verdampft Theobromin unzersetzt. Man erhält leicht starke, pulverige Beschläge, doch hält es schwer, dieselben zum krystallisieren zu bringen. Nach starkem Anhauchen zeigen die Ränder Spuren von Krystallisation; durch Aufkochen mit einem Tropfen Wasser und durch Anwendung von Ammoniak kann man die Krystallisation weiter treiben, wird aber nur ausnahmsweise gut entwickelte, rechtwinklige Stäbchen von 12—20 μ erhalten.

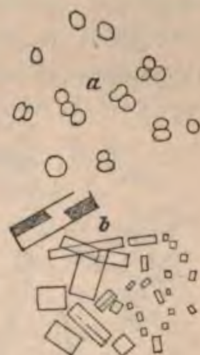


Fig. 14, a. Theobromin, mit Natriumacetat gefällt; b. Theobromin-Silbernitrat 130 : 1.

b. **Silbernitrat** bringt in Lösungen des Nitrats von Theobromin, auch bei starker Verdünnung derselben, rechtwinklige, farblose Stäbchen und Täfelchen (50—120 μ) hervor. Sie zeigen recht starke negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel von 20°. Einzelne der gröfseren Individuen lassen gekreuzte Teilungslinien erkennen, und diese erweisen sich in polarisiertem Licht als Vierlinge, mit wechselnder Auslöschung, 20° rechts und links von der Mittellinie (Fig. 14), b. In einigermafsen konzentrierten Lösungen von Theobrominnitrat erhält man mit Silbernitrat Büschel von feinen Stäbchen und Nadeln. Diese lösen sich in heifsem Wasser und bei dem Erkalten der Lösung krystallisieren gröfsere Stäbchen und Tafeln, wie sie in Fig. 14, b abgebildet sind. Ammoniakalische Silberlösung

reagiert weit empfindlicher als Silbernitrat, der Niederschlag von Theobrominsilber ist indessen so durchscheinend und feinkrystallinisch, dafs von demselben für mikroskopische Erkennung des Theobromins kein Nutzen zu ziehen ist. Das Chlorplatinat ist leicht löslich, ebenso das Chloromercurat; beide sind ohne Wert für die Erkennung des Theobromins.

9. Kaffeïn (Theïn, Trimethylxanthin), $C_5 H (CH_3)_3 N_4 O_2$.

a. Lange, biegsame, seidenglänzende Nadeln, bei langsamer Krystallisation dünne Prismen mit schiefer Endfläche, welche ziemlich starke, negative Doppelbrechung zeigen, mit einem Auslöschungswinkel von 45°. Sie lösen sich in 80 T. kaltem, weit leichter in heifsem Wasser und in 165 T. Alkohol. Kaffeïn löst sich leicht in Chloroform, schwierig in Äther und in Benzen. Von verdünnten Säuren wird es leichter gelöst als Theobromin. Die Lösung in Salpetersäure hinterläfst bei dem Abdampfen einen gelben Rückstand (Amalinsäure), welcher durch Ammoniak karminrot gefärbt wird, jedoch gelingt dieser Versuch nicht immer. Aus den Lösungen in starken Säuren fällt Natriumacetat Nadeln und Prismen von Kaffeïn (300—500 μ), mit den weiteren oben beschriebenen optischen Eigenschaften. Ebenso charakteristische Krystalle kann man durch Sublimation erhalten. Kaffeïn schmilzt bei 235°. Die Verdampfung beginnt unterhalb des Schmelzpunktes, bei etwa 200°, sie geht schnell und ohne Zersetzung vor sich. Beschläge von Kaffeïn sind oftmals ohne weiteres Zuthun in schönen sternförmigen Gruppen langer Nadeln krystallisiert; erscheinen sie pulverig, so ist Anfeuchten mit einem Tröpfchen Wasser oder wiederholtes Anhauchen ausreichend um Bilder wie Fig. 15 hervorzubringen.



Fig. 15. Kaffeïn, mit Natriumacetat gefällt. 130 : 1.

b. Mercurichlorid bringt in nicht allzu verdünnten Lösungen des Chlorhydrats von Kaffeïn lange, farblose Spiefse und Prismen (300—400 μ) hervor, die stärker lichtbrechend sind, als Krystalle von Kaffeïn, denen sie übrigens ähnlich sehen. Sie besitzen recht starke, negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel von 32°. Spitzer Endwinkel der Prismen 73°. Freie Salzsäure be-

einträchtigt die Krystallbildung; man kann sich in diesem Fall durch Abdampfen und Umkrystallisieren aus heifsem Wasser helfen, während der störende Einflufs von Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und von Kaliumjodid nur durch Ausschütteln mit Chloroform oder Sublimation des Kaffeïns zu beseitigen ist.

c. Silbernitrat bewirkt in einigermafsen konzentrierten Lösungen von Kaffeïn, die wenig freie Salpetersäure enthalten, die Entstehung von wolligen oder moosähnlichen Klümpchen (60—80 μ) dünner Krystallfäden. In Lösungen, die stark angesäuert sind, bilden sich kurze Stäbchen (20 μ), Kryställchen von Cinchonin gleichend. Das Chloroplatinat des Kaffeïns ist so leicht löslich (in 20 T. Wasser), dafs man nicht in Versuchung kommen kann, dasselbe für eine mikrochemische Reaktion zu benutzen.[1])



Fig. 16. Kaffeïn-Silbernitrat. 130 : 1.

10. Nachweis von Kaffeïn und Theobromin in Pflanzenteilen.

a. Kaffeïn ist in Thee auf mikrochemischem Wege leicht nachzuweisen. Etwa 50 mgr. der trockenen Blätter werden gröblich gepulvert und mit gebranntem Kalk gemengt, unter Zusatz von soviel Wasser, dafs eine krümliche Masse entsteht. Nach dem Trocknen wird dieselbe mit Alkohol ausgezogen, der Auszug tropfenweise auf einem dünnen Objektträger oder einem Glimmerplättchen verdampft und der Rückstand der Sublimation unterworfen. Man erhitzt bis zu beginnender Bräunung und kann bei geschickter Ausführung von einer Quantität, welche 1 mgr. Thee entspricht, drei brauchbare Anflüge erhalten. Dieselben sind weifs, oft in der Mitte pulverig, an den Rändern die charakteristischen Nadeln zeigend. Sie bestehen aus fast reinem Kaffeïn, und auch die pulverigen Anteile können durch wiederholtes Anhauchen und langsames Trocknen zu vorzüglicher Krystallisation gebracht werden, welche in den meisten Fällen weitere Prüfung überflüssig macht.

b. Will man sehr dünne Anflüge von Kaffeïn der Probe mit

---

[1]) Empfindlicher wird die Reaktion bei reichlichem Zusatz von Na J. Färbung und Trübung des Probetropfens erinnern an Pyridin, doch sind die kleinen Stäbchen und Kreuze (20—40 μ) des Jodoplatinats von Kaffeïn nicht mit den langen, gefiederten Nadeln der Pyridinverbindung zu verwechseln.

Mercurichlorid (9, b) unterziehen, so geschieht dies am besten in nachstehender Weise. Man setze neben den Anflug ein Wassertröpfchen von 1—2 mgr., in welchem man sehr wenig Salzsäure und ein Körnchen Mercurichlorid löst, und ziehe diese Lösung zu einem quer durch den Anflug laufenden Streifen aus. Die überschüssige Flüssigkeit nehme man mit Filtrierpapier weg und bewirke durch Anhauchen Ausbreitung der Flüssigkeit in dem Anflug, worauf alsbald die unter 9, b beschriebenen Nadeln zum Vorschein kommen werden. Nach diesem Verfahren erhält man von 0.05 mgr. Thee noch schwache, von 0.1 mgr. (2 μgr. Kaffeïn) reichliche Reaktion. Mittelst des unter a beschriebenen Sublimationsverfahrens ist das Kaffeïn von 0.1 mgr. Thee mit einiger Mühe, jedoch noch vollkommen deutlich nachzuweisen; mit 0.3 mgr. Thee gelingt der Nachweis ohne Mühe, mit 1 mgr. erhält man reichliche Reaktion.

c. Für Kaffee kann dasselbe Verfahren (a) angewendet werden. Ob derselbe in rohem Zustande oder geröstet vorliegt, macht wenig aus. Im letzteren Falle läfst sich auch recht wohl ein mit heifsem Wasser bereiteter Auszug verwenden, den man zu Syrupdicke abdampft und schliefslich, mit gebranntem Kalk gemengt, eintrocknen läfst. Die Sublimate fallen eben so schön aus, wie mit Thee, jedoch bedarf man von Kaffee etwa die dreifache Menge.

d. Kakao ist weniger leicht zu behandeln. Am besten bewährt sich Auskochen mit angesäuertem Wasser. Das Filtrieren durch ein genäfstes Filter geht auch dann gut von statten, wenn das Material nicht entfettet war. Durch Entfetten mit Petroleumäther erleidet man keinen Verlust an Theobromin, wohl aber kann hierdurch ein Gehalt an Kaffeïn mit dem Kakaofett gelöst und der direkten Wahrnehmung entzogen werden. Für das Auskochen erwies sich verdünnte Essigsäure besser geignet als Salpetersäure und Salzsäure. Aus dem wenig gefärbten Filtrat wird durch Bleiacetat Farbstoff und Gerbsäure niedergeschlagen, sodann wird die filtrierte Lösung eingeengt und schliefslich, nach Übersättigung mit Natriumkarbonat, zur Trocknis abgedampft. Die Reindarstellung des Theobromins erfolgt durch Sublimation der trockenen Masse, und diese wird in derselben Weise ausgeführt, wie für Kaffeïn, jedoch bei höherer Temperatur, etwa 300°, wobei Schwärzung des Rückstandes stattfindet. Die Beschläge erscheinen körnig, durch Anhauchen werden sie nur in geringem Mafse, längs den Rändern verändert. Um sie zur

Krystallisation zu bringen, bedarf es eines Tröpfchens Wasser, welches man mit einem dünnen Glasstäbchen auf den gelinde erwärmten Objektträger in die Mitte des Beschlages setzt, in welchem es sich sogleich ausbreitet. Die Krystallisation zeigt sich am deutlichsten nach dem Trocknen, am Rande des Tröpfchens. Von reinem Theobromin erhält man ausschliefslich kurze, rechtwinklige Prismen (20—40 μ), die niemals zu sternförmigen Gruppen verbunden sind. Will man die Reaktion mit Silbernitrat anwenden (8, b), so hat man sich vor Übermafs des Reagens zu hüten. Zweckmäfsiger Weise bringt man ein sehr kleines Tröpfchen verdünnter und schwach angesäuerter Silberlösung auf die Mitte des Beschlages und fügt ein Tröpfchen Wasser zu, welches Ausbreitung des Reagens bewirkt. Da leicht eine übersättigte Lösung der Theobrominverbindung entsteht, warte man das Eintrocknen ab und befeuchte alsdann durch Anhauchen, nötigenfalls zwei- oder dreimal. Von 1 mgr Kakao kann man noch kenntliche Theobrominkryställchen erhalten; mit Zuhilfenahme von Silbernitrat läfst sich das Theobromin von 0,5 mgr Kakao nachweisen.

e. Gemenge von Theobromin und Kaffeïn, dergleichen man aus den meisten Sorten von Kakao erhält, sind nach dem beschriebenen Verfahren leicht zu erkennen, weil man die beiden Substanzen räumlich geschieden erhält. Vermöge seiner gröfseren Flüchtigkeit breitet das Kaffeïn sich über eine gröfsere Fläche aus, deren Mitte von dem später sublimierenden Theobromin bedeckt wird. Nach wiederholtem Anhauchen des Beschlages unterscheidet man bei 120—150f. Vergröfserung einen zentralen Fleck von körnig krystallinischem Theobromin, welcher von sternförmigen Gruppen weit gröfserer Nadeln umgeben ist. Die Unterscheidung gelang mit Anflügen von 2 mgr Kakao. Gröfsere Mengen von Kakaoextrakt kann man fraktionierter Sublimation unterworfen. Man erhitzt bei der ersten Sublimation bis zu beginnender Bräunung, wechselt den auffangenden Objektträger und erhitzt nun bis zur Schwärzung des Rückstandes. Bei einem derartigen Versuch wurde als erster Beschlag eine krystallinische Substanz erhalten, welche nach Form und Gruppierung der Krystallnadeln für Kaffeïn zu halten war. Aus dem zweiten Beschlage konnte mit kaltem Wasser noch eine merkliche Menge derselben Substanz ausgezogen werden. Das zurückbleibende weifse Pulver wurde durch Krystallisation aus Wasser und durch Prüfung mit

Silberlösung als reines Theobromin erkannt. Der Wasserauszug wurde dazu verwendet, den ersten Beschlag zu lösen. Aus dieser Lösung krystallisierten kurze Nadeln und rechtwinklige Prismen, die untergeordnet auch in Sublimaten der Extrakte von Kaffee und Thee angetroffen werden. Sie sind optisch negativ, mit gerader Auslöschung (Kaffeïn zeigt schiefe Auslöschung, unter 45°). Das Chloromercurat der Kaffeïn ähnlichen Substanz aus Kakao war leichter löslich als das Chloromercurat von Kaffeïn und zeigte schwache positive Doppelbrechung, während die Nadeln des Chloromercurats von Kaffeïn stark polarisieren und sich als optisch negativ erweisen.

11. Harnsäure, $C_5 H_4 N_4 O_3$.

a. Leichtes, weifses Pulver, aus kleinen Schüppchen bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem (14000 T. Wasser von 20°), etwas leichter in heifsem Wasser (1800 T. Wasser von 100°), leicht löslich in Alkalien und in warmer, konzentrierter Schwefelsäure. Salpetersäure löst Harnsäure unter Zersetzung und Gasentwickelung. Durch Abdampfen unterhalb 100° erhält man einen farblosen Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Alloxan und Harnstoffnitrat besteht. Fährt man mit Erhitzen fort, so nimmt der Rückstand rötliche Färbung an und wird nun durch Kalilauge blauviolett, durch Ammoniumkarbonat purpurrot gefärbt (Murexidprobe).

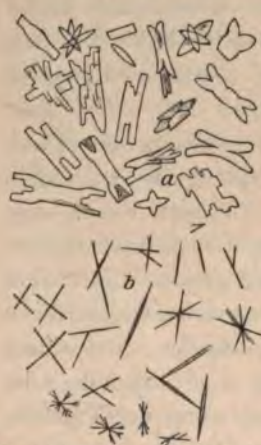


Fig. 17. Harnsäure, durch Essigsäure gefällt. 60:1.
Fig. 17, b. Thallourat, aus alkalisch. Lösung. 90:1.

b. Die einfachste Reaktion auf Harnsäure ist die Fällung aus alkalischen Lösungen mittelst Essigsäure. Sehr verdünnte Lösungen erfordern einige Zeit; es können an fünf Minuten vergehen, bis die Krystallbildung beginnt, doch erhält man durch freiwillige Verdunstung auch von den kleinsten Mengen Harnsäure gut ausgebildete Krystalle. Aus konzentrierten Lösungen fallen linsenförmige und kahnförmige Gebilde (80—120 μ), die sich allmählich zu Stäbchen ausbilden und schliefslich gegabelte Enden erhalten (200—300 μ). Die Krystalle, welche aus verdünnten Lösungen ausschiefsen, haben von vornherein die letztgenannten Formen und sind oft aus kleineren, rechtwinkligen Prismen aufgebaut. Krystalle von Harnsäure sind durch besonders

reine Polarisationsfarben ausgezeichnet, bei mittelstarker negativer Doppelbrechung. Auslöschung der Polarisation nach den Kanten der rechtwinkligen Prismen.

c. Thallonitrat kann dienen, um in stark verdünnten alkalischen Lösungen in kürzester Zeit Aufschluſs über die Anwesenheit von Harnsäure zu gewinnen. Die Krystallbildung erfolgt sehr schnell und wird nur durch eine beträchtliche Menge von freiem Alkali gehemmt. Die Krystalle des Thallourats sind stark lichtbrechende und lebhaft polarisierende Nadeln von 40—70 μ (Fig. 17, b). Bei Ausführung des Versuchs vermeide man groſses Übermaſs von Natriumhydroxyd und von Thallonitrat. Sehr feinkrystallinische Niederschläge können durch Umkrystallisieren aus der heiſsen, mit Wasser verdünnten Mutterlauge verbessert werden.

d. Hat man durch vorsichtiges Abdampfen mit Salpetersäure die Probe oxydiert, ohne daſs dabei Rötung eingetreten ist, so enthält der Rückstand an Stelle von Harnsäure Alloxan ($CO < {NH \cdot CO \atop NH \cdot CO} > CO$), welches gegen Orthophenylendiamin das Verhalten eines Diketons zeigt. Man löse den farblosen oder blaſs gelblichen Abdampfungsrückstand in wenig Wasser, füge einige Körnchen des Chlorhydrats von o-Phenylendiamin und zuletzt ein Übermaſs von Natriumacetat zu und erwärme gelinde und flüchtig. Gewöhnlich erfolgt zuerst schwache Trübung, in welcher gelbe Kügelchen (30 μ) entstehen; später erscheinen die langen, gelben Spieſse und Prismen (bis 2 mm) des Diazins, oft zu groſsen Büscheln vereinigt. Die Kügelchen verschwinden allmählich, während die Zahl und Gröſse der Prismen zunimmt. Diese Umwandlung wird durch zeitweiliges gelindes Erwärmen beschleunigt. Die Farbe der Prismen ist ein dunkles Okergelb; sie sind durch zwei Flächen oder mit einer schiefen Endfläche zugespitzt. Im ersteren Fall miſst man Winkel von 90° und 120°, im zweiten Fall 45° und 60°. Die Polarisation ist ziemlich schwach, positiv, der Auslöschungswinkel beträgt 26°. Diese Reaktion, welche mit Alloxantin denselben Verlauf nimmt, wie mit



Fig. 18. Chlorhydrat des Azins aus Alloxan und o-Phenylendiamin. 20:1.

Alloxan, ist in hohem Maſse charakteristisch, aber weniger empfindlich, als die unter b und c beschriebenen. Auch hat man auf die Möglichkeit der Oxydation von Harnsäure zu Parabansäure $\left(CO < {NH \cdot CO \atop NH \cdot CO}\right)$ Rücksicht zu nehmen, da diese mit o-Phenylendiamin nur einen körnigen Niederschlag liefert. Hatte man bei dem Abdampfen mit Salpetersäure bis zur Rötung des Rückstandes erhitzt, so bleibt die Reaktion auf Alloxan ebenfalls aus, oder wird sehr spärlich. Man verbessert diesen Fehler durch Erwärmen mit Essigsäure, am besten vor dem Zufügen des Reagens.

Nimmt man statt des o-Phenylendiamins das Metadiamin, so erfordert die Reaktion viel längere Zeit und liefert Stäbchen und Linsen von 50—100 μ. Dimethyl-p-Phenylendiamin reagiert gegen Alloxan und Alloxantin erst unter dem Eintrocknen mit Essigsäure und liefert einen blauen, wasserlöslichen Farbstoff. —

e. Um die Murexidprobe mikroskopischer Beobachtung anzupassen, dampfe man kleine Tropfen der mit Salpetersäure versetzten Lösung auf demselben Fleck ab, bis ein rötlicher Ring entstanden ist und erwärme alsdann gelinde mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat. Es erfolgt Purpurfärbung, von dem rötlichen Ring ausgehend, aber nur ausnahmsweise wird man Krystalle von Murexid erhalten. Dieselben bilden sich recht langsam; es sind rechtwinklige Stäbchen, metallisch grün in auffallendem, blutrot bis schwärzlich rot in durchgehendem Licht. Über dem Objekttischnikol gedreht, zeigen sie sehr starken Trichroismus von gelb zu rotviolett und schwarz. Eine recht brauchbare Abänderung des Versuches besteht in dem Zusatz von ein wenig Thallonitrat vor dem letzten Abdampfen. Man erhält alsdann, wenn die Probe ammoniakalisch gemacht wird, statt der Purpurfärbung einen intensiv blauen Niederschlag und blaue Nädelchen von Thallopurpurat.

f. Zum Schlusse noch einige Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktionen auf Harnsäure. Als Grenzwert der Reaktion b kann man 0.3 μgr Harnsäure ansetzen. Von 0.5 μgr erhält man bei freiwilligem Verdunsten der angesäuerten Lösung noch recht groſse Krystalle. Für die Reaktion c (Fällung mit Thallonitrat) liegt die Grenze bei 0.2 μgr Harnsäure; für d und e bei 0.7 μgr. Schwache Färbung von Murexid kann man noch mit 0.4 μgr Harnsäure erhalten. —

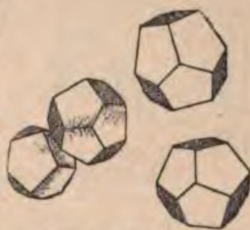
II. Aliphatische Karbonsäuren.

1. Mit Wasser überdestillierende Fettsäuren.

12. Ameisensäure, H · COOH.

a. Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch. Siedet bei 100.6°, ist mit Wasser leicht überzudestillieren. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer, sie ist eine der stärksten organischen Säuren, treibt Essigsäure aus ihren Salzen aus und bildet mit den meisten Metallen leicht lösliche Salze. Schwer löslich sind die Formiate des Silbers, Quecksilbers, des Bleies und der Ceritmetalle. Die Formiate der Metalle der Bariumgruppe sind in Alkohol unlöslich. Die Verbindungen der Ameisensäure mit Silber und Quecksilber werden durch Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Metall zersetzt.

b. Die Nitrate der Ceritmetalle (Ce, La, Di) bewirken in schwachsauren Lösungen von löslichen Formiaten die Entstehung von Krystallen, welche durch ihre Form und durch ihre optischen Eigenschaften in vorzüglicher Weise gekennzeichnet sind. Die Löslichkeit dieser Verbindungen liegt zwischen 400 und 500 T. Wasser, so daſs die Empfindlichkeit der Reaktion derjenigen der Reaktion mit Schwefelsäure in Lösungen von Calciumsalzen gleich zu stellen ist. Am Rande des Probetropfens entstehen bisweilen scheibenförmige, radialfaserige Aggregate (80—120 μ), mit schönem negativem Polarisationskreuz. Vorherrschend sind vollkommen ausgebildete Krystalle, klare, farblose Pentagondodekaëder (50—70 μ), die in einem folgenden Wachstumsstadium weiſs und trübe werden können, durch Anwachsen kleiner Kryställchen auf den Pyritoëderflächen. Zu dieser selten vorkommenden Form des regulären Systems gesellt sich ein ganz ungewöhnliches optisches Verhalten. Zwischen gekreuzten Nikols zeigen die pyritoëdrischen Krystalle, und zwar auch die vollkommen klaren Individuen, dasselbe Polarisationskreuz, wie die weiter oben erwähnten radialfaserigen Aggregate, die hiernach als eine unvollkommene Entwickelungsphase der Pyritoëder zu betrachten sind.


Fig. 19. Ceroformiat. 200:1.

Als Reagens kann eine salpetersaure Lösung des Glührückstandes

von gemengten Ceritoxalaten dienen. Freie Salpetersäure und Salzsäure werden durch Zusatz von Magnesiumacetat unschädlich gemacht. Freie Essigsäure kann die Krystallbildung verzögern, aber nicht verhindern. Kleine Mengen freier Ameisensäure bindet man an Magnesiumoxyd, konzentriert die Lösung tropfenweise, fügt der stark eingeengten Flüssigkeit ein wenig Ceriumnitrat zu und stellt das Präparat eine Viertelstunde zur Seite. Je weniger Ameisensäure zugegen ist, desto länger mufs man warten. Erwärmen auf 40—50° beschleunigt die Krystallbildung, welche alsdann hauptsächlich am Rande des Probetropfens vor sich geht. Man kann dies Verfahren auf recht kleine Tropfen anwenden, wenn man nur den Objektträger schnell erwärmt und ihn dann sogleich zum Abkühlen auf eine dicke Metallplatte legt. — Magnesium, Zink, Kobalt, Kupfer stören die Reaktion nicht. Calcium, Strontium, Barium und Blei veranlassen die Bildung dünner Nadeln und kleiner Stachelkugeln. Bei sorgfältiger Ausführung ist der Nachweis der Ameisensäure als Ceroformiat empfindlich und bedarf keiner Ergänzung, um beweiskräftig zu sein.

c. Bleiacetat bewirkt, wenn es in nicht zu grofser Menge einer Lösung von Ameisensäure oder von einem leicht löslichen Formiat zugesetzt wird, die Ausscheidung rhombischer Prismen und Nadeln von Bleiformiat, die eine Länge von mehreren Millimetern erreichen können. Die Krystalle pflegen sehr vollkommen ausgebildet zu sein, haben lebhaften Glanz, starke Lichtbrechung und Polarisation mit gerader Auslöschung. Sie sind optisch negativ. Leider ist diese schön krystallisierende Verbindung ziemlich löslich



Fig. 20: Bleiformiat. 90:1.

(in 63 T. Wasser von 16°); und ihre Unlöslichkeit in Alkohol ist in vielen Fällen ohne Nutzen, da ein Zusatz von Alkohol meistens sehr kleine und unvollkommene Krystalle hervorbringt. Freie Ameisensäure kann man an Bleioxyd binden; hierbei entsteht leicht ein basisches Salz, welches in Form und optischen Eigenschaften wenig von dem normalen Formiat abweicht. Mit einem Übermafs von Bleiacetat kann ein Doppelsalz von Acetat und Formiat entstehen, welches

ebenfalls in Nadeln und langen Prismen krystallisiert. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

d. Calciumformiat kann bisweilen bei Scheidung der Ameisensäure von anderen Säuren zur Krystallisation gelangen. Es bildet Rauten (150 μ) und Prismen (700 μ) von ansehnlicher Gröſse. Der spitze Winkel der Rauten miſst 70—73°, ihre recht lebhafte Polarisation löscht in diagonaler Richtung aus und ist in der Richtung der längeren Diagonale positiv. Die Prismen zeigen Auslöschung parallel der Prismenkante und sind in dieser Richtung optisch negativ. Calciumformiat ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

e. Silberformiat. Es wird aus nicht allzuverdünnten Lösungen leicht löslicher Formiate, wenn dieselben neutrale oder schwachsaure Reaktion haben, durch Zusatz von Silbernitrat niedergeschlagen. Es bildet grauliche, zerfaserte Tafeln und sternförmige Aggregate von dünnen Prismen und Nadeln (300—500 μ). Sie erscheinen auffallend schwach umrissen. Nach kurzer Zeit nehmen sie eine dunkle Farbe und ein trübes, körniges Ansehen an, infolge der Ausscheidung von metallischem Silber. Diese Veränderung wird sehr schnell durch Erwärmen hervorgerufen. An den Prismen findet man einen Auslöschungswinkel von 7°, an tafelförmigen Krystallen wurden Winkel zwischen 17 und 23° gemessen.

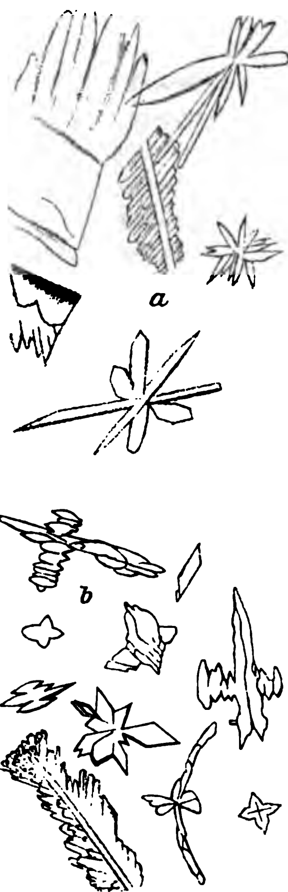


Fig. 21. Silberformiat. 60 : 1.
Fig. 21, b. Mercuroformiat. 60 : 1.

f. Mercuroformiat scheidet sich auf Zusatz von Mercuronitrat zu neutralen Lösungen leichtlöslicher Formiate in kreuzförmigen, stark umrissenen und lebhaft polarisierenden Krystallgebilden (150—200 μ) ab. Gönnt man der Krystallisation Zeit, so bilden die Kreuze sich zu rechtwinkligen Tafeln aus. Sie sind weniger ver-

gänglich, als Krystalle von Silberformiat und können aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden. Die Auslöschung der Kreuze erfolgt nach den Halbierungslinien ihrer rechten Winkel, die Auslöschungsrichtungen der Tafeln sind ihren Kanten parallel.

g. Cupriformiat ist sehr leicht löslich, schwer zum Krystallisieren zu bringen. Das Doppelsalz von Uranylformiat und Natriumformiat ist noch weniger zum Krystallisieren geneigt. Seine Lösung kann zu Syrupsdicke eingeengt werden, ohne Krystalle abzusetzen.

13. Essigsäure. $CH_3 \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblose Krystalle, die bei 16.7° zu einer Flüssigkeit von stechendem, saurem Geruch schmelzen. Siedepunkt 118°, mit Wasserdämpfen überdestillierend. Leicht und in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Die Salze der Essigsäure sind meist leicht löslich, eine Ausnahme machen das Silbersalz, das Mercurosalz und einige Uranyldoppelsalze. Die meisten Acetate sind auch in Alkohol löslich (Unterschied von Ameisensäure).

b. Nachweis als Natrium-Uranylacetat. Die von Streng angegebene Reaktion auf Natrium (Mikr. An. 2, a, S. 32) gestattet eine Abänderung, durch welche sie zur Auffindung von Essigsäure geeignet wird. Man kann ein Gemenge von Uranylnitrat und Natriumnitrat als Reagens benutzen und erhält damit in einigermafsen konzentrierten Lösungen von Acetaten sehr grofse und vollkommene Tetraëder des Doppelacetats (50—70 μ), jedoch erfolgt die Krystallbildung unter diesen Umständen sehr langsam. Besser ist es, Natriumformiat anzuwenden oder die gemischten organischen Säuren zum Teil mit Natriumkarbonat zu sättigen und hiernach die Neutralisierung mit Magnesiumoxyd zu Ende zu führen. Die Empfindlichkeit kann noch um einiges gesteigert werden, wenn man Uranylformiat an Stelle von Uranylnitrat benutzt, indessen bleibt dieselbe, weil in dem Doppelacetat drei Moleküle Essigsäure auf ein Atom Natrium kommen, weit hinter der Empfindlichkeit zurück, welche bei der Reaktion auf Natrium zu erreichen ist. Die Anwesenheit von Buttersäure ist störend, auch sind grofse Mengen von Alkalisalzen, und vor allem von Ammoniumsalzen zu entfernen.



Fig. 22. Natrium-Uranyl-Acetat. 50:1.

Über die Wirkung von Magnesium und Zink, vgl. Mikr. An. S. 33, 2, b. Sehr verdünnte Lösungen von Essigsäure werden nach Zusatz von Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd eingeengt. Der möglichst konzentrierten Probe setzt man ein wenig Uranylnitrat, Natriumformiat und Ameisensäure oder Milchsäure zu. Noch schneller gelangt man zum Ziel, wenn man bis zum Eintrocknen abdampft, in einem Tröpfchen Wasser eine konzentrierte Lösung des gemischten Reagens herstellt und diese zu dem Abdampfungsrückstand laufen läfst. Möglichste Konzentration ist eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Reaktion, wenn neben Essigsäure andere Säuren in überwiegender Menge zugegen sind. — Ameisensäure und Propionsäure bilden keine analogen, schwerlöslichen Salze. Bringt man zu Natriumuranat ein Übermafs von Ameisensäure, so entsteht ein gelbes Pulver, wovon auch in der Wärme wenig in Lösung geht. In dem Mafse, wie die überschüssige Ameisensäure verdampft, erfolgt Auflösung des Doppelformiats. Eine neutrale Lösung desselben kann sehr gut als Reagens auf Essigsäure dienen, sie kann, ohne zu krystallisieren, zu Syrupsdicke eingeengt werden. Propionsäure giebt mit Natriumuranat eine Lösung, die leicht zum krystallisieren zu bringen ist, dabei aber keine Tetraëder liefert, sondern sternförmige Gruppen breiter, blättriger Krystalle. Hiernach ist die beschriebene Reaktion als nicht sonderlich empfindlich, aber als vollkommen überzeugend hinzustellen.

c. Silbernitrat bringt in neutralen oder schwachsauren Lösungen von Acetaten farblose, perlmutterglänzende Krystalle von Silberacetat hervor. Es sind gestreckte Sechsecke und Rauten, oft zu sternförmigen Gruppen verwachsen, besser begrenzt als Krystalle von Silberformiat. Löslich in 98 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Aus heifsem Wasser kann Silberacetat umkrystallisiert werden, doch fallen die Krystalle hierbei leicht



Fig. 23. Silberacetat. 60:1.

etwas grau und trübe aus. Länge der prismatischen Krystalle: 200—400 μ, spitzer Winkel der Rauten 73.5°, Auslöschungswinkel der Prismen 8°.

d. Mercuroacetat bildet farblose Sternchen und Büschel, aus sehr dünnen Blättchen und Nadeln zusammengesetzt. Ist weit schwieriger in Lösung zu bringen und umzukrystallisieren, als das Formiat. Länge der Nadeln 30—50 μ, Auslöschungswinkel 0°.



Fig. 24. Mercuroacetat. 90:1.
Fig. 24, b. Cupriacetat. 30:1.

e. Cupriacetat kann aus konzentrierten, schwachsauren Lösungen von Natrium- oder Calciumacetat durch Zusatz von Cuprinitrat in schönen blaugrünen Krystallen abgeschieden werden. Die flachen, monoklinen Prismen des Cupriacetats (Fig. 24, b) haben einen Auslöschungswinkel von 20° (zur Prismenkante), rautenförmige Tafeln zeigen diagonale Auslöschung, Zwillingskrystalle zeigen Auslöschung unter Winkeln von 10° rechts und links von der Zwillingsnaht. Krystalle von Cupriacetat zeigen recht starken Dichroismus, sie sind blau für Schwingungen in der Richtung der langen Diagonale der Rauten, gelblichgrün nach einer Drehung um 90°. Der Dichroismus macht sich besonders stark geltend an radialstrahligen Aggregaten, wie man sie durch Einengen auf dem Objektträger erhält. Bei Versuchen mit Cupriacetat achte man auf die Konzentration der Lösungen. Es löst sich in 13.4 T. Wasser und auch in Alkohol.

e. Bleiacetat krystallisiert schwierig in dicken, monoklinen Prismen mit kurzer, schiefer Zuspitzung. Es löst sich in 2.5—3 T. Wasser; in 90prozent. Alkohol ist es schwer löslich, von absolutem Alkohol wird es nicht gelöst. Mit einem Übermafs von Bleioxyd verbindet es sich zu basischen Salzen, von denen einige löslich, andere in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

f. Die Acetate von Calcium und Barium sind leicht löslich und schwer zum krystallisieren zu bringen. Am schwierigsten kry-

stallisiert das Calciumsalz. Die Krystalle dieser Acetate sind dünne Nadeln, zu Bündeln verwachsen, in Alkohol fast unlöslich.

14. Propionsäure, $C_2H_5 \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblose, der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 140.7°. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Ihre Salze sind alle in Wasser löslich, das Bariumsalz und das Kupfersalz durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

b. In einer konzentrierten Lösung von Calciumpropionat bilden sich auf Zusatz von Bariumacetat schöne Krystalle von Bariumpropionat. Auf den ersten Blick glaubt man farblose Oktaëder vor sich zu haben, zwischen gekreuzten Nikols zeigt sich, dafs die Krystalle einem ungleichaxigen System angehören. Sie polarisieren resht lebhaft, mit Auslöschung nach den Axen. Länge 30—60 μ, spitzer Winkel 62°. Hat man nur eine sehr kleine Menge Calciumpropionat, so ist es vorteilhaft, dasselbe in festem Zustande in ein Tröpfchen einer konzentrierten, schwach angesäuerten Lösung von Bariumacetat zu bringen. Ein halbes Milligramm Propionsäure kann auf diese Weise mit Sicherheit nachgewiesen werden. Calciumpropionat krystallisiert viel weniger leicht und bildet lange, dünne Nadeln. Durch Zusatz von Alkohol kann die Empfindlichkeit der Reaktion nicht vermehrt werden, da beide Propionate in Alkohol löslich sind.

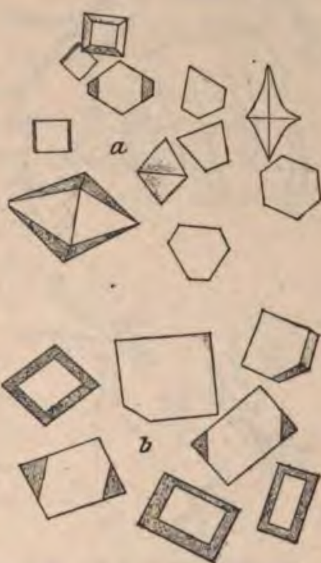


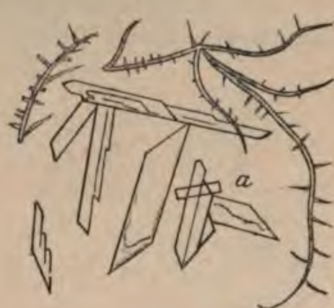
Fig. 25. Bariumpropionat. 90 : 1.
Fig. 25, b. Cupripropionat. 40 : 1.

c. Cupripropionat (Fig. 25, b) ist in Form und Farbe der Krystalle dem Cupriacetat ähnlich. Die Krystalle sind kürzer, weniger bläulich und minder dichroitisch als Krystalle von Cupriacetat. Vorherrschend sind Rauten, die nur wenig von Quadraten abweichen, und gestreckte Sechsecke mit Winkeln von nahezu 90° und 135°. Ihre Länge beträgt 200—300 μ. Auslöschung der Rauten diagonal, Auslöschungswinkel der Sechsecke 18°. Die Auslöschung bleibt stets unvollkommen, die Polarisationsfarbe schlägt bei Überschreitung der

Auslöschungsvorrichtung von grünlichgelb in ein prächtiges Violett um, einer Divergenz der Bisectricen für diese Farben entsprechend.

d. Bleipropionat krystallisiert sehr schwierig. Es löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol.

e. Silberpropionat bildet scharf umrissene Rauten (150—200 μ), oft zu zweien und dreien verwachsen, selten zu gröſseren Gruppen zusammengehäuft. Es löst sich in 119 T. Wasser. Durch Einengen verdünnter Lösungen entstehen groſse gekrümmte Dendriten, die unter rechten Winkeln verzweigt sind. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Buttersäure ist ihrer Entwickelung günstig. — — Spitzer Winkel der Rauten von Silberpropionat 72°, Auslöschungswinkel [illegible]8°.



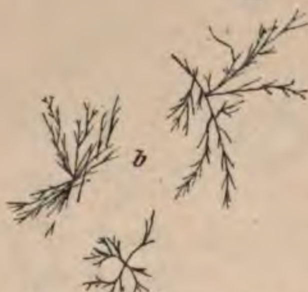


Fig. 26. Silberpropionat. 130:1.
Fig. 26, b. Mercuropropionat. 130:1.

f. Mercuropropionat bildet zierliche, reich verzweigte Büschel dünner Nadeln, die an Heidekraut erinnern. Länge der Büschel 150 μ, der Fiederchen 20 μ.

15. Buttersäure, $C_3H_7 \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch. Siedepunkt 162°. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Verdünnte Lösungen in Wasser haben den Geruch von ranziger Butter, aus denselben kann die Buttersäure durch reichlichen Zusatz von Natriumchlorid als Öltröpfchen abgeschieden werden. Die meisten Salze der Buttersäure sind in Wasser leicht löslich, viele derselben, u. a. das Calcium-, Barium- und Bleisalz, lösen sich auch in Alkohol.



Fig. 27. Cupributyrat. 130:1.

b. Cupributyrat. Bringt man Cupri-karbonat in eine einigermaſsen konzentrierte, wässerige Lösung von Buttersäure, oder fügt man Cuprinitrat zu einer konzentrierten Lösung von Calciumbutyrat, so entsteht ein lebhaft grüner, flockiger Niederschlag. Werden ver-

dünnte Lösungen bei höherer Temperatur eingeengt, so scheidet dieselbe Verbindung sich als grünes Öl ab. Nach einigen Minuten tritt Krystallbildung ein, welche durch ein wenig Alkohol beschleunigt werden kann. Krystalle von Cupributyrat sind lebhaft grün, sehr wenig dichroitisch. Vorherrschend sind zweierlei gestreckte Sechsecke, die einen mit Endwinkeln von 90°, Auslöschungswinkeln von 40°, die andern mit Endwinkeln von 115°, Auslöschungswinkeln von 16°. Zu den letzteren gehören Rauten mit einem spitzen Winkel von 65°. Seltener sind verschobene Rauten und rechtwinklige Zwillinge, die letzteren mit Auslöschung 30° zu beiden Seiten der Zwillingsnaht. Länge der Sechsecke 50—80 μ. Mit Übermaſs von Kupferkarbonat entstehen nicht krystallisierende basische Salze.

c. Silberbutyrat bildet bei schneller Abscheidung wollige Scheibchen (30—50 μ), bräunlich durchscheinend, aus feinen Nädelchen zusammengesetzt. Aus konzentrierten Lösungen von Calciumbutyrat scheidet Silbernitrat Öltröpfchen ab, die nach kurzer Zeit krystallinisch und undurchsichtig werden. Aus verdünnten Lösungen können Büschel und rankenähnliche Gebilde dünner Nadeln und Blättchen krystallisieren (Fig. 28, a). Silberbutyrat löst sich in 200 T. Wasser.

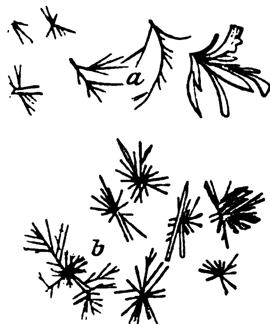


Fig. 28. Silberbutyrat. 130:1.
Fig. 28. b. Mercurobutyrat. 130:1.

d. Mercurobutyrat, aus verdünnten Lösungen von Calciumbutyrat durch Zusatz von Mercuronitrat abgeschieden, krystallisiert in kleinen Büscheln (60 μ) von sehr dünnen Nadeln.

e. Calciumbutyrat und Bariumbutyrat bilden wollige Rosetten. Beide sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bleibutyrat ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und sehr schwer zum krystallisieren zu bringen. Zinkbutyrat löst sich in 9 T. Wasser, es krystallisiert schwierig in kleinen monoklinen Prismen.

16. Isovaleriansäure, $C_4H_9 \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblose Flüssigkeit, von unangenehmem, an Thran und faulen Käse erinnerndem Geruch. Siedepunkt 175°. Löslich in 23.6 T. Wasser von 20°, aus der Lösung in Wasser durch reichlichen Zusatz von Natriumchlorid als Öl abzuscheiden. Mit Alkohol in allen Ver-

hältnissen mischbar. Die Valerate der schweren Metalle sind in Wasser wenig löslich oder unlöslich.

b. Cuprivalerat. In einer Lösung von Cupriacetat bringt freie Valeriansäure auch bei beträchtlicher Verdünnung und in Gegenwart einer ansehnlichen Menge freier Essigsäure einen Niederschlag hervor. Propionsäure und Buttersäure beeinträchtigen die Fällung gleichfalls nur in geringem Maſse. Der Niederschlag besteht aus grünen Tröpfchen. Er kann um so länger in diesem Zustand verharren, je mehr freie Buttersäure oder Propionsäure zugegen ist. Ein Zusatz von 10—12 Prozent Alkohol beschleunigt die Krystallbildung. Die Krystalle des Cuprivalerats sind dunkelgrün, nicht dichroitisch, monoklin, bisweilen mit scheinbar hexagonaler Ausbildung (sechsseitige Scheibchen von 30 μ). Besonders kennzeichnend sind rechteckige Täfelchen und Prismen (16—30 μ), dreimal so lang wie breit, mit ausgesprochener Neigung zur Bildung rechtwinkliger und schiefwinkliger Durchkreuzungszwillinge, sternförmiger Drillinge und kugeliger Aggregate. Sind die Lösungen nicht zu konzentriert und stark mit Essigsäure oder Propionsäure angesäuert, so kommen diese Krystallgebilde zu guter Entwickelung, auch wenn dreimal mehr Buttersäure als Valeriansäure zugegen ist. Nötigenfalls wird ein Übermaſs von Cupributyrat durch Ausziehen des Niederschlages mit kaltem Wasser entfernt. Die Reaktion zeigt 30 μgr Valeriansäure an.



Fig. 29. Cuprivalerat. 130:1.
Fig. 29, b. Zinkvalerat. 130:1.

c. Zinkvalerat. Aus schwachsauren Lösungen von Calciumvalerat durch Zinknitrat abzuscheiden. Man kann auch Zinkacetat anwenden, doch erfolgt hiermit die Krystallbildung weniger schnell. Zinkvalerat löst sich in 90 T. Wasser und auch in Alkohol. Es bildet sehr dünne, schwach polarisierende, schiefwinklige Täfelchen, meistens zu Scheiben und zu stachligen Sphäroiden (150—200 μ) verwachsen (Fig. 29, b). Durch eine groſse Menge freier Buttersäure (3 T. auf 1 T. Valeriansäure) kann das Eintreten der Krystallbildung um eine Viertelstunde

verzögert, aber nicht verhindert werden. Propionsäure wirkt in hohem Maſse verzögernd und kann die Krystallbildung verhindern. Freie Essigsäure löst die Krystalle; auf Zusatz von Wasser kommen sie wieder zum Vorschein, wenn nicht allzuviel Essigsäure zugefügt wurde. Diese Reaktion ist viel weniger empfindlich, als die unter b beschriebene und etwas launenhaft, dafür ist sie in hohem Maſse charakteristisch.

d. Cadmiumvalerat ist etwas löslicher als die analoge Zinkverbindung. Es krystalliert in schwach umrissenen und schwach polarisierenden Sechsecken und Rechtecken (70—100 μ), die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

e. Silbervalerat. Schlecht begrenzte Rauten (70—100 μ) und aus kleinen Rauten zusammengesetzte Ranken (300—400 μ). Löslich in 500 T. Wasser.

f. Mercurovalerat. Kleine Rechtecke und Rauten, oft zu unregelmäſsigen Sternchen (20—50 μ) verwachsen.

Calciumvalerat und Bariumvalerat krystallisieren schwierig, beide sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich.



Fig. 30. Silbervalerat. 90:1.
Fig. 30, b. Mercurovalerat. 130:1.

17. Trennung der beschriebenen Fettsäuren.

a. Von vielen anderen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure u. a.) können die abgehandelten durch Destillation mit Wasser getrennt werden. Da Valeriansäure zuletzt übergeht, reagiert man auf diese, indem man einen Tropfen des zuletzt übergehenden Anteils mit ein wenig Cupriacetat auf dem Wasserbade abdampft. Entsteht ein grüner öliger Ring, so muſs die Destillation nach Zusatz von Wasser zu dem Inhalt der Retorte fortgesetzt werden.

b. Für die Trennung der überdestillierten Säuren kann fraktionierte Destillation, fraktionierte Fällung und Anwendung von Lösungsmitteln ins Auge gefaſst werden. Fraktionierte Destillation mit Wasser läſst das gewünschte Ziel nicht erreichen. Die Siedepunkte

(99°, 119°, 140,7°, 163°, 176°) gehen so weit auseinander, dafs man wohl versuchen könnte, durch Destillation mit Wasser Ameisensäure und Essigsäure von den weniger flüchtigen Säuren zu trennen. Macht man den Versuch, so stellt sich heraus, dafs auch bei möglichst vorsichtiger Ausführung der Destillation ansehnliche Mengen von Buttersäure und selbst von Valeriansäure mit der Ameisensäure und Essigsäure übergehen. Um zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, mufs man neben der ungleichen Flüchtigkeit die ungleiche Affinität heranziehen. Wird ein Teil — etwa ein Drittel — der gemischten Säuren an Kalk gebunden und diese Lösung zu dem Rest des Säurengemisches gefügt, so werden bei nachfolgender Destillation die Säuren von kleinem Molekulargewicht zurückgehalten, und in dem Destillat häufen sich Valeriansäure und Buttersäure an. Es liegt auf der Hand, dafs man auch den ganzen Vorrat von Substanz bis zu schwachsaurer Reaktion mit Natriumkarbonat versetzen und dann während der Destillation von Zeit zu Zeit kleine Mengen einer nicht flüchtigen, starken Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) zufügen kann. Für die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen benutzt man Retörtchen, wie sie in Fig. 31 in $^2/_3$ der wahren Gröfse abgebildet sind. Fig. 31, I ist aus einer leicht schmelzenden Glasröhre von 7 mm Durchm. geblasen. Man zieht zwischen a und b und zwischen b und c aus, hiernach wird b und zuletzt a aufgeblasen. Den Bauch a läfst man so weit umsinken, dafs man das Destillat aus b in die Spitze bc laufen lassen kann, ohne dafs etwas von dem Destillationsrückstand aus a nach b überläuft. Während der Destillation wird b durch Umwickelung mit genäfstem Filtrierpapier gekühlt und c mit einem konischen Glasstäbchen geschlossen gehalten. Zum Erhitzen dient als Luftbad ein kleiner Porzellantiegel, welcher über einem Flämmchen von 6—10 mm Höhe steht. Fig. 31, II ist aus einem Reagierröhrchen hergestellt, durch

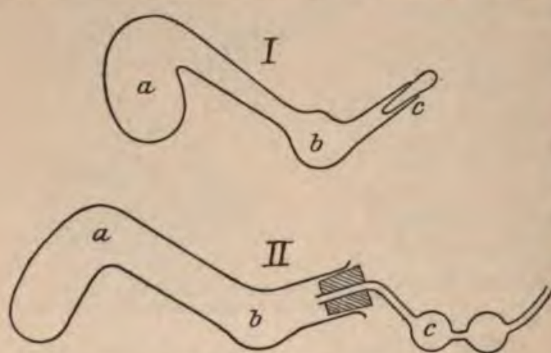


Fig. 31. Retorten für Mikrodestillation. $^2/_3$ d. wahr. Gröfse.

Biegen und schwaches Aufblasen bei a und b. Es wird mit einem Kork geschlossen, in welchem das Sicherheitsröhrchen c steckt. Die einzelnen Anteile des Destillats, welches sich in b sammelt, werden mit Kapillarröhrchen von 1—1.3 mm Weite aufgesogen. Es ist recht wohl thunlich, aus 30 mgr der zu annähernd gleichen Teilen gemischten Säuren vier Anteile zu machen, deren erster nahezu reine Valeriansäure enthält, der letzte nahezu reine Ameisensäure, während der zweite hauptsächlich Buttersäure und Propionsäure, der dritte Essigsäure mit wenig Propionsäure und Ameisensäure in Lösung hält.

c. Für fraktionierte Fällung der freien Säuren wird Silberkarbonat empfohlen (Beilstein, org. Chem. I, 426) und diesem Verfahren der Vorzug vor fraktionierter Destillation gegeben. Silberkarbonat hat gute Dienste geleistet bei der Trennung von Valeriansäure und Buttersäure und hat sich auch für die Trennung von Buttersäure und Propionsäure brauchbar gezeigt. Dagegen läfst es viel zu wünschen übrig, wenn es sich um Trennung von Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure handelt. Cuprikarbonat kann in einzelnen Fällen benutzt werden, um Valeriansäure und den gröfsten Teil der Buttersäure als schwerlösliche, gut krystallisierende Kupfersalze abzuscheiden, während Kupferverbindungen von Propionsäure Essigsäure, Ameisensäure und ein wenig Buttersäure in Lösung bleiben.

d. Für Trennung mit Hilfe von Lösungsmitteln kommt vor allem Alkohol in Betracht. Mit Hilfe von Alkohol können das Acetat und das Formiat des Bariums von den Bariumverbindungen der drei übrigen Säuren und das Bleiformiat von den löslichen Bleiverbindungen der übrigen Säuren getrennt werden (Barfoed). Die letztgenannte Scheidung ist leicht auszuführen; zu der ersten ist zu bemerken, dafs es nicht leicht ist, den Neutralisationspunkt zu treffen, und dafs man bei dem Abdampfen mit grofser Aufmerksamkeit zu Werke gehen mufs, weil ein grofser Teil des Acetats in Lösung geht, wenn hierbei ein Versehen gemacht wurde. Mit gebranntem Kalk geht das Neutralisieren viel schneller von statten — man halte ein Fünftel der gemischten Säuren zurück, um hiermit die kleine Menge von in Lösung gegangenem Calciumhydroxyd unschädlich zu machen — und das Abdampfen, sowie das Ausziehen mit Alkohol erfordert weniger Aufmerksamkeit.

e. Trennung durch Fällung und fraktionierte Destillation. Man verteilt zunächst Cuprikarbonat in dem Gemisch flüch-

tiger Säuren, welches durch Destillation mit Wasser (17, a) erhalten wurde. Es ist nicht nötig, vollständige Sättigung abzuwarten, sobald eine dunkelgrüne Lösung entstanden ist, wird ein Probetröpfchen mit 10—20 Prozent Alkohol versetzt. Dunkelgrüne, rechtwinklige Kryställchen weisen auf Valeriansäure (16, b). Man neutralisiert nun die kupferhaltige Lösung mit Natriumkarbonat, oder setzt die Behandlung mit Cuprikarbonat unter gelindem Erwärmen bis zur Sättigung fort. Dies hat weitere Abscheidung von Cuprivalerat und später auch von Cupributyrat zur Folge. Nach einiger Zeit (10—30 Minuten), wenn die Krystallbildung beendigt ist, wird die Lösung (bb) von den Krystallen (aa) abgezogen und letztere mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen.

aa. Cupributyrat kann zum gröfsten Teil mit kaltem Wasser ausgezogen und durch Verdunsten der Lösung in schönen Krystallen (15, b, Fig. 27) dargestellt werden. Das zurückbleibende Cuprivalerat wird durch Kochen mit Natronlauge zersetzt (Natriumkarbonat zieht nur einen Teil der Valeriansäure aus), die Masse wird zur Trocknis abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und der konzentrierten Lösung ein wenig Zinknitrat zugesetzt. In den Niederschlag von Zinkhydroxyd und basischem Valerat bringt man kleine Tröpfchen Essigsäure, bis zu teilweiser Aufhellung, worauf nach kurzer Zeit charakteristische Krystallgruppen von Zinkvalerat (16, c, Fig. 29, b) erscheinen werden.

bb. Die Hälfte der Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, bis die dunkelgrüne Farbe einer licht blaugrünen Platz gemacht hat, hiernach wird die andere Hälfte zugefügt und die gesamte Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat kann enthalten: Propionsäure, Essigsäure und eine kleine Menge von Buttersäure. Es wird zu vier Fünfteln mit gebranntem Kalk übersättigt, mittelst des letzten Fünftels wird eine schwache, saure Reaktion hergestellt, die Lösung abgedampft und die trockenen Kalksalze mit Alkohol ausgezogen. In dem Abdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung kann Propionsäure mittelst einer konzentrierten Lösung von Bariumacetat gesucht werden (14, b). In dem Rückstand von der Behandlung mit Alkohol kann Essigsäure enthalten sein, die als Natrium-Uranylacetat nachzuweisen ist (siehe weiter unten). Der Destillationsrückstand wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und einer zweiten Destillation unterworfen, um Essigsäure und Ameisensäure (möglicher-

weise auch einen Anteil Propionsäure) überzutreiben. Die übergegangenen Säuren werden an Bleioxyd gebunden, mit der Vorsicht, daſs die Lösung der Bleisalze eine schwache saure Reaktion behält, die Lösung wird eingeengt und aus derselben durch Zufügen kleiner Tropfen von Alkohol Bleiformiat in Gestalt glänzender rhombischer Nadeln gefällt (12, c, Fig. 20). Nachdem die Mutterlauge abgezogen und der krystallinische Niederschlag mit 50 prozent. Alkohol gewaschen ist, kann man durch gelindes Erwärmen mit ein wenig Silberlösung Reduktion von Silber zuwege bringen, wobei die Nadeln von Bleiformiat dunkelbraun gefärbt werden.

Die alkoholische Lösung von Bleisalzen wird abgedampft, durch Kochen des Rückstandes mit Wasser und gebranntem Kalk Calcium an die Stelle von Blei gebracht und endlich aus dem Abdampfungsrückstand von Calciumsalzen das Propionat durch Ausziehen mit Alkohol entfernt. In dem Rückstand wird mit Natriumformiat, Uranylnitrat und ein wenig Ameisensäure nach Essigsäure gesucht (13, b, Fig. 22), in dem Alkohal kann Calciumpropionat gelöst sein. Bleibt bei dem Abdampfen ein Rückstand, so ist derselbe mittelst Bariumacetat auf Propionsäure zu prüfen (14, b).

f. Trennung mit Hilfe von Lösungsmitteln.

Die gemischten Säuren werden an Kalk gebunden, in der Weise, daſs eine schwach saure Reaktion erhalten bleibt. Nach dem Abdampfen geht man zu Scheidung der trockenen Calciumsalze mit Alkohol über.[1]) Das Ausziehen mit Alkohol darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil Calciumacetat nicht ganz unlöslich in Alkohol ist. In Lösung (bb) hat man Propionat, Butyrat und Valerat, im Rückstande (aa) Formiat, Acetat und möglicherweise ein wenig Propionat.

aa. Für den Nachweis von Ameisensäure ist man auf die Reaktion 12 b angewiesen. Man bringe in ein Tröpfchen Wasser ein wenig Ceronitrat und einen Teil des Rückstandes aa. erwärme schnell auf 40—50° und kühle eben so schnell auf einer kalten Metallplatte ab. Farblose, polarisierende Kügelchen und Pyritoëder (12, b, Fig. 19), die sich nach einigen Minuten am Rande des Probetropfens einstellen, zeigen die Anwesenheit von Ameisensäure an.

In einem anderen Tröpfchen Wasser wird Uranylnitrat und

[1]) Man kann auch die trocknen Kupfersalze mit Aceton behandeln. Die Lösung liefert Valerat, Butyrat und Propionat, die beiden ersteren in gut ausgebildeten Krystallen; der Rückstand besteht aus Acetat und Formiat.

Natriumformiat unter Zusatz von ein wenig Ameisensäure gelöst und zu dieser Lösung ein Teil des Rückstandes aa gebracht. Hellgelbe Tetraëder zeigen die Gegenwart von Essigsäure an (13, b, Fig. 22). Entstehen die Tetraëder nicht im Laufe von zwei bis drei Minuten, so erhitze man eine Stelle am Rande des Tropfens bis zu beginnendem Eintrocknen, kühle ab und lasse das weitere Eintrocknen bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Mikroskop vor sich gehen. Die tetraëdrischen Krystalle pflegen bei dieser Behandlung schnell zu erscheinen, bleiben dann aber meistens recht klein (20—30 μ). Den Rest des Rückstandes verwendet man, um in ähnlicher Weise mittelst Bariumacetat nach Propionsäure zu suchen. Hierfür können auch die trockenen Produkte der Proben auf Ameisensäure und Essigsäure benutzt werden.

bb. Der Alkohol wird durch Abdampfen entfernt. Um das lästige Kriechen desselben zu verhindern, bringe man Tropfen der alkoholischen Lösung in eine Ecke des Objektträgers, halte diese Ecke nach abwärts geneigt und erwärme das Glas in einem Viertelkreise, etwa 10 mm von dem Tropfen entfernt. In dem Rückstande sucht man Propionsäure nach 14, b und fügt hiernach Cuprinitrat und ein wenig Essigsäure zu. Ein Niederschlag von grünen Tröpfchen läßt Valeriansäure vermuten; ist dieselbe zugegen, so verwandelt der Niederschlag sich nach Zufügen von 20 Prozent Alkohol in rechteckige Kryställchen (16, b, Fig. 29). Die Mutterlauge liefert nach einiger Zeit, die durch Neutralisieren mit Natriumkarbonat oder Cuprikarbonat abgekürzt werden kann, Krystalle von Cupributyrat (15, b, Fig. 27).

Schema des Untersuchungsverfahrens.

Schema 1. (Fällung und fraktionierte Destillation.)

Digestion mit $CuCO_3$ liefert eine grüne Krystallmasse (aa) und eine grüne Lösung (bb).

aa. Im Wasserauszug Butyrat, durch Verdunsten grüne Rauten und Sechsecke (50—80 μ). Der Rückstand ist mit $NaOH$ zu erwärmen, die Lösung mit einem Zinksalz auf Valeriansäure zu prüfen (16, c).

bb. Die Hälfte wird mit H_2SO_4 zersetzt, hiernach das Ganze destilliert. Destillat (α): Propionsäure, Essigsäure, wenig Buttersäure; im Rückstand (β): Essigsäure, Ameisensäure.

α. Aus den trockenen Kalksalzen zieht Alkohol Propionat aus. Prüfung mit Ba Ac_2 (14, 6). Das Ungelöste ist mit Uranylnitrat und Natriumformiat auf Essigsäure zu prüfen.

β. Abermals mit verdünnt. Schwefelsäure zu destillieren, das Destillat mit PbO zu neutralisieren. Auf Zusatz von Alkohol Nadeln von Formiat. Zur Mutterlauge CaO, die Lösung des Kalksalzes ist mit Uranylnitrat und Natriumformiat auf Essigsäure zu prüfen,

Schema II. (Anwendung von Lösungsmitteln).

Ausziehen der trockenen Kalksalze mit Alkohol. Rückstand (aa): Formiat, Acetat; Lösung (bb): Propionat, Butyrat, Valerat.

aa. Ein Teil wird mit Ceronitrat (12, b) auf Ameisensäure geprüft, ein anderer Teil mit Uranylnitrat und Natriumformiat auf Essigsäure (13, b).

bb. Austreiben des Alkohols, Prüfung mit Ba Ac_2 auf Propionsäure (14, b). Zur Mutterlauge: $Cu(NO_3)_2$ und ein wenig Essigsäure. Grüne Tröpfchen, mit verdünnt. Alhohol grüne Quadrate (16—30 μ): Valeriansäure (16, b), grüne Rauten und Sechsecke (50—80 μ): Buttersäure.

18. Höhere Fettsäuren.

1. Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$. Dünnes Öl, von schwachem, unangenehmem Geruch. Siedepunkt 205°. Auf Wasser schwimmen Tröpfchen der Säure mit ruckweisen Bewegungen, während sich eine geringe Menge derselben löst. Von Salzen der Capronsäure können zur Unterscheidung von der nahe verwandten Valeriansäure die Verbindungen mit Calcium, mit Zink und mit Kupfer herangezogen werden. Calciumcapronat ist im Gegensatz zu dem Calciumvalerat recht leicht zum krystallisieren zu bringen. Es löst sich in 37 T. Wasser von 18° und krystallisiert in grofsen Blättchen und Spiefsen, die meistens keine regelmäfsigen Umrisse zeigen und schwach polarisieren. Viel besser begrenzt sind die rhombischen Blättchen des Zinkcapronats, (80—120 μ). Man kann mit neutralen und mit ammoniakalischen Lösungen arbeiten, auch läfst die Verbindung sich aus heifsem Wasser umkrystallisieren. Flach liegende Blättchen verschwinden nahezu zwischen gekreuzten Nikols,

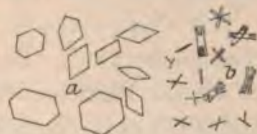


Fig. 32. Capronate, a von Zink, b von Kupfer. 60 : 1.

auf der Kante stehend, wo sie dann als Spiefse und Nadeln erscheinen, polarisieren recht stark. Cupricapronat erscheint zunächst als ein pulveriger Niederschlag. Alsbald zeigen sich blaugrüne Tröpfchen und mit Hilfe von ein wenig Alkohol erhält man recht schnell Stäbchen und schiefwinklige Kreuze (40—60 μ). Mit Silbernitrat erhält man aus Lösungen von Capronsäure und Alkalicapronaten Sphäroide (30 μ), die für Erkennung der Säure ohne Bedeutung sind.

2. Önanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Dünnes, farbloses Öl von schwachem Geruch, sehr wenig in Wasser löslich. Siedepunkt 222°. Die Verbindungen mit Calcium und mit Zink krystallisieren leicht und in recht charakteristischen Formen. Das Calciumsalz löst sich in 106 T. Wasser von 8°, aus heifsem Wasser ist es ohne Schwierigkeit umzukrystallisieren. Vollkommen ausgebildete Krystalle erscheinen als rechtwinklige Tafeln (200 μ), ohne merkliche Doppelbrechung. Am Rande des Probetropfens setzen sich, wie bei dem Capronat, lange Spiefse an. Sehr gut krystallisiert das Zinksalz, ebenfalls in rechtwinkligen Blättchen (200—300 μ) mit ausgeprägter Zonenstruktur und schwacher Polarisation. Es eignet sich weit besser für den Nachweis der Önanthylsäure, als das Kupfersalz, welches nur mit Hilfe von Alkohol zum krystallisieren zu bringen ist, und dabei Stäbchen und Kreuze (30 μ) liefert, welche den Kryställchen des Cupricapronats allzusehr gleichen.

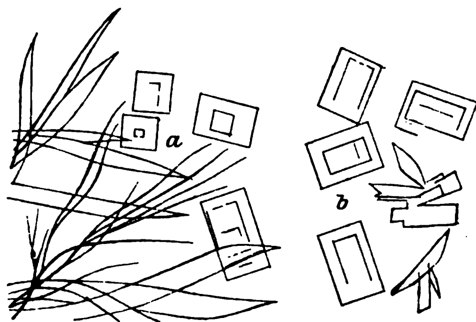


Fig. 33. Önanthylate, a von Calcium, b von Zink. 60:1.

3. Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$. Gelbliches Öl, in Wasser unlöslich. Siedepunkt 236°. Das Calciumsalz krystallisiert leicht, doch hält es schwer, Blättchen (bis 300 μ) von regelmäfsiger Form darzustellen. Das Zinksalz erscheint als pulvriger Niederschlag, weiterhin bilden sich Nädelchen (20 μ) und unter günstigen Umständen sechsstrahlige Sternchen (50—70 μ). Cupricaprylat stellt einen pulverigen Niederschlag, nach einiger Zeit blaugrüne Kügelchen dar. Krystalle waren auch mit Anwendung von Alkohol und langem Warten nicht zu erhalten.

4. Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$. Weiſse Blättchen und Körner. Schmelzpunkt 31,4°, Siedepunkt 270°. In Wasser nicht löslich. Das Calciumsalz bildet Nadeln und rechtwinklige Blättchen (60 μ); das Zinksalz ist sehr schwer löslich und gelangt nur unter günstigen Umständen (Abscheidung aus heiſser, stark verdünnter Lösung) zur Krystallisation, in Gestalt sehr kleiner Nadeln (15 μ). Das Kupfersalz war nicht zur Krystallisation zu bringen, es bildete formlose, blaugrüne Klumpen. Von Valeriansäure unterscheiden die höheren Fettsäuren sich durch die willig krystallisierenden Calciumsalze und durch die abweichende Form der Kupfersalze; unter sich sind sie durch steigende Schwerlöslichkeit der Calciumsalze gekennzeichnet, Capronsäure und Önanthylsäure auſserdem durch groſskrystallinische Zinksalze und Krystallisationsfähigkeit ihrer Kupfersalze.

3. Unzersetzt sublimierende Säuren.

19. Oxalsäure, $\begin{array}{l}CO \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH\end{array}$

a. Wasserfrei, aus warmer Schwefelsäure oder heiſsem Eisessig, in farblosen rhombischen Krystallen, wasserhaltig, mit $2\,H_2O$ in farblosen, monoklinen Prismen und Tafeln. Die wasserhaltige Säure löst sich in 10,5 T. Wasser von 15°, in 5 T. Alkohol von 15°. Sie schmilzt bei dem Erwärmen im Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, und verdampft bei 150°. Bei schnellem Erhitzen wird ein Teil in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ameisensäure und Wasser zersetzt. Oxalsäuredampf ist leicht zu Beschlägen zu verdichten, die in dünner Schicht pulverig ausfallen, während sich in dicken Beschlägen zierliche freistehende Verästelungen (bis 300 μ) bilden (Fig. 34, a). Am Rande der Beschläge findet man oft kleine Rauten (60—80 μ) und Prismen von wasserhaltiger Oxalsäure, die durch leichtes Anhauchen in gröſserer Zahl hervorgerufen werden können. Die Rauten haben einen spitzen Winkel von 65°, sie sind schwach polarisierend, optisch negativ, die Auslöschungsrichtung macht mit der langen Diagonale einen Winkel von 30° und ist zwei Kanten der rautenförmigen Täfelchen nahezu parallel. Die Prismen, welche oft in Bündeln nebeneinander liegen, polarisieren



Fig. 34 a. Sublimat von wasserfreier Oxalsäure. 50 : 1.
Fig. 34. b. Krystalle von wasserhaltiger Oxalsäure am Rande des Sublimats. 60 : 1.

weit stärker. Stärkere Befeuchtung durch wiederholtes Anhauchen veranlafst die Entstehung von Gittern, deren Stäbchen unter Winkeln von 65° zusammentreffen.

b. Kaliumbioxalat. Farblose, monokline Krystalle, löslich in 40 T. Wasser von 15°, weniger löslich in verdünntem Alkohol. Zusatz von Salzsäure oder Oxalsäure läfst das leichter lösliche Quadrioxalat entstehen (lösl. in 28 T. Wasser). Der Habitus der Krystalle fällt ungleich aus, je nach den Umständen, unter denen sie gebildet sind. Setzt man auf einen dicken Beschlag von sublimierter Oxalsäure ein Tröpfchen Wasser und bringt in dieses Kaliumacetat oder eine zur Sättigung der Oxalsäure unzureichende Menge von Kaliumkarbonat, so entstehen überwiegend Krystalle der einfachsten Art, Rauten und kurze Prismen mit schiefer Endfläche. Spitzer Winkel 67°, Polarisation sehr stark, positiv, die Auslöschungsrichtung macht mit zwei Seiten der Raute einen Winkel von 33,5°, mit der langen Diagonale einen Winkel von 3°. Die Prismen haben Auslöschungswinkel von 33,5°, vereinzelt sind Schwalbenschwanzzwillinge, mit einem stumpfen Scheitelwinkel von 113° und Auslöschung der Polarisation 33° zu beiden Seiten der Zwillingsnaht. Von den weiter oben beschriebenen rautenförmigen Krystallen der wasserhaltigen Oxalsäure unterscheiden gleich gestaltete Krystalle von Kaliumbioxalat sich durch ihre ungleich stärkere Polarisation, mit entgegengesetztem Vorzeichen. In Lösungen von normalem Kaliumoxalat entstehen nach Zusatz von Essigsäure Krystalle derselben Art, oft als gestreckte Sechsecke ausgebildet, mit Auslöschung in der Längsrichtung. Daneben erscheinen aber spitzige Rauten mit einem Winkel von 46° und durch Abstumpfung daraus hervorgegangene unregelmäfsige Sechsecke. Am Rande des Probetropfens herrschen diese spitzwinkligen Gebilde vor, zu Stäben und Spiefsen ausgebildet. Abänderungen entgegengesetzter Art zeigen sich, wenn Kaliumbioxalat in Abwesen-



Fig. 35. Kaliumbioxalat. 90 : 1.
Fig. 35, b. Natriumbioxalat. 90 : 1.

heit freier Säuren umkrystallisiert wird. In diesem Fall sind kurze Prismen von unregelmäſsig sechsseitigem Umriſs und Rauten mit einem spitzen Winkel von 82° vorherrschend, mit Auslöschung unter 33° zu zwei der Seiten. Die Länge der Krystalle wechselt von 40—100 μ. Kaliumbioxalat krystallisiert langsam und kann übersättigte Lösungen bilden, zumal in Gegenwart von viel Essigsäure.

c. Natriumoxalat. Das normale Salz löst sich in 31 T. Wasser von 15°, es krystallisiert in Stäbchen, die zu garbenförmiger Zerteilung neigen. Auf Zusatz von Oxalsäure fällt das Bioxalat $NaHC_2O_4 + H_2O$ in schönen monoklinen Krystallen (Fig. 33, b) aus, die eben so gut für Erkennung der Oxalsäure zu verwerten sind, wie Krystalle von Kaliumbioxalat. Sie messen 90—150 μ und zeigen dieselbe Kombination von Flächen $(\infty P \cdot \infty P \breve{\infty} \cdot P)$ wie Gipskrystalle, mit einem spitzen Winkel von 75°. Ihre Polarisation ist schwächer, als die des Kaliumbioxalats, die Auslöschungsrichtung nahezu einem der Schenkel des spitzen Winkels parallel. Mit der Prismenkante macht die Auslöschungsrichtung einen Winkel von 45°. Seltener als die soeben beschriebenen Krystalle sind Rauten und Prismen mit schiefer Endfläche, die letzteren mit Auslöschung nach der Längsaxe, optisch positiv. Die Brauchbarkeit dieser Verbindung für analytische Zwecke wird durch den Umstand herabgesetzt, daſs sie aus neutralen oder alkalischen Lösungen durch Essigsäure nur dann abgeschieden werden kann, wenn man ein groſses Übermaſs derselben zufügt, und unter diesen Umständen in Gestalt kleiner Nadeln ausfällt.

d. Silberoxalat. Neutrale oder mit Essigsäure angesäuerte Lösungen von Silbernitrat geben mit Oxalsäure sogleich einen Niederschlag; bei hochgradiger Verdünnung erfolgt derselbe auf Zusatz von Alkohol. In verdünnten Lösungen entstehen farblose sechsseitige Stäbchen und Plättchen (Fig. 36, a), sowie Rauten mit einem spitzen Winkel von 58° (12 bis 40 μ). Aus feinkrystallinischen Niederschlägen kann man durch Erwärmen in der Mutterlauge brauchbare Krystalle am Rande des Tropfens erhalten. Die Polarisation ist ziemlich stark, ihre Auslöschung ist in den Rauten dia-

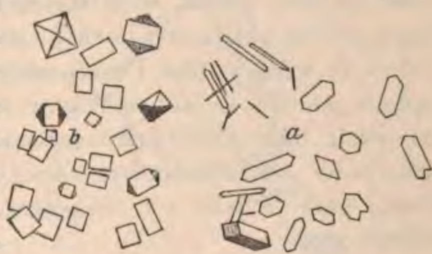


Fig. 36. Silberoxalat. 130 : 1.
Fig. 36, b. Calciumoxalat. 300 : 1.

gonal, in den Prismen axial. Die Rauten sind in der Richtung der längeren Diagonale optisch positiv, die Prismen in der Richtung der Längsaxe optisch negativ.

e. Calciumoxalat fällt aus einigermaſsen konzentrierten Lösungen als Pulver nieder. Man wird zu Calciumsalzen nur dann greifen, wenn es sich um den Nachweis von Oxalsäure in auſserordentlich verdünnten Lösungen handelt, die man nicht einengen kann oder will. Um Krystalle von 12—20 μ zu erhalten, muſs man die Fällung durch einen starken Zusatz von Salpetersäure verzögern. Abgesehen von ihrer Kleinheit gleichen die Krystalle des Calciumoxalats in allen Stücken denen der analogen Strontiumverbindung.

f. Strontiumoxalat wird am besten mittelst Strontiumnitrat aus Lösungen gefällt, die ein wenig freie Salpetersäure enthalten. Der Niederschlag hat alsdann die Zusammensetzung $SrC_2O_4 \cdot 3H_2O$, er besteht aus kleinen pyramidalen Kryställchen von quadratischem Querschnitt und aus prismatischen Krystallen (20—40 μ), welche durch die Kombination der Pyramide mit dem Prisma sechsseitigen Umriſs erhalten (Mikroch. Anal. 20, f.). Mit Strontiumacetat und Essigsäure erhält man weniger gut ausgebildete Krystalle. Arbeitet man mit neutralen Lösungen, so treten nadelförmige, sehr schwach polarisierende Kryställchen auf, welche die Zusammensetzung $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ haben und auf die sich wohl die Angabe monokliner Krystallform für Strontiumoxalat bei Haushofer (Mikrosk. Reakt.) gründet. Die oben beschriebenen Krystalle mit quadratischem Querschnitt bleiben zwischen gekreuzten Nikols in jeder Stellung dunkel, wenn die Spitze der Pyramide nach oben gekehrt ist, sie polarisieren lebhaft, mit Auslöschung nach den Kanten von ∞P, wenn sie das Prisma zeigen, und erweisen sich dabei als optisch positiv. In kaltem Wasser ist Strontiumoxalat fast unlöslich, ein wenig mehr löst es sich in der Wärme und bei Zusatz von Salpetersäure oder Ammoniumnitrat. Die Löslichkeit nimmt erheblich zu, wenn nach Zusatz von Salpetersäure oder Ammoniumnitrat erwärmt wird.



Fig. 37. Strontiumoxalat. 150 : 1.

Bleioxalat schlieſst sich in der Form seiner Kryställchen nicht den Oxalaten des Strontiums und Calciums, sondern vielmehr dem Bariumoxalat an. Es bildet kleine rechtwinklige und schiefwinklige

Kreuze (20—30 μ), sowie rechtwinklige Stäbchen und Gitter (40 bis 60 μ), die in auffallendem Licht weifs, in durchgehendem Licht fast schwarz erscheinen. —

20. Bernsteinsäure, $C_2H_4 < \begin{matrix} CO\cdot OH \\ CO\cdot OH \end{matrix}$

a. Farblose Krystalle des monoklinen Systems. Schmelzpunkt 180°, Siedepunkt 235°. Löslich in 19 T. Wasser von 15°, in weniger als 1 T. Wasser von 100°, in 15 T. Alkohol. Die meisten Salze der Bernsteinsäure sind in Wasser löslich, von starken Säuren werden alle gelöst. Bernsteinsäure ist von nichtflüchtigen Säuren leicht durch Sublimieren zu trennen. Das Verdampfen beginnt bei einer Temperatur, die unter dem Schmelzpunkt liegt; bei schnellem Erhitzen erfolgt Schmelzung und ein grofser Teil der Säure zerfällt in Wasser und Anhydrid. Die Verdichtung der Dämpfe geht weniger leicht von statten, als bei der Sublimation von Oxalsäure. Die Beschläge sind in der Mitte pulverig, an den Rändern krystallinisch, aus kurzen Nadeln, oft mit gitterförmiger Verwachsung, zusammengesetzt. Anhauchen bringt nur geringe Veränderung hervor.



Fig. 38. Bernsteinsäure, sublimiert. 60 : 1.

b. Bernsteinsäure, die aus Lösungen ihrer Salze durch Salpetersäure oder Salzsäure abgeschieden ist, kann recht charakteristische Krystalle bilden. Bleibt die Krystallbildung aus, so erhitze man eine Stelle am Rande des Probetropfens, bis sich eine Salzkruste bildet und zerstöre diese, ohne das Erkalten abzuwarten. Gewöhnlich entstehen dann nach kurzer Zeit kleine, aber gut ausgebildete Krystalle. Ihre einfachsten Formen sind Rauten und durch einseitiges Wachstum daraus hervorgegangene schiefwinklige Prismen mit spitzem Winkel von 40°. Gröfsere Krystalle zeigen Abstumpfung des spitzen Winkels, wodurch sechsseitige Tafeln und Prismen, bei ungleicher Entwickelung der abstumpfenden Flächen, auch annähernd dreieckige

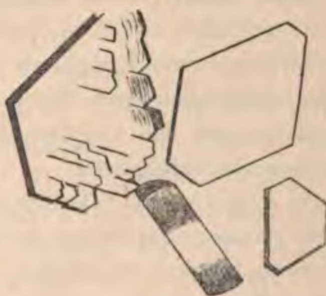


Fig. 39. Bernsteinsäure, durch Salpetersäure gefällt. 60 : 1.

Tafeln zustande kommen. Im Gegensatz zu Krystallen von Oxalsäure zeigen auch die kleinsten Krystalle von Bernsteinsäure lebhafte Polarisationsfarben, mit Auslöschung nach den Kanten der schiefwinkligen Prismen. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

c. Bleisuccinat. Bleiacetat bringt in Lösungen von Bernsteinsäure und von leichtlöslichen Succinaten einen weifsen Niederschlag hervor, welcher von Bernsteinsäure, Alkalisuccinat und auch von Bleiacetat gelöst wird, aber alsbald in Gestalt kleiner Krystalle wieder zum Vorschein kommt. Bei schneller Ausscheidung, die durch Erwärmen befördert wird, entstehen wirre, fast undurchsichtige Häufchen kleiner Blättchen, bei langsamer Krystallisation bleiben die Blättchen getrennt und gelangen alsdann zu vollkommener Ausbildung. Es sind farblose, glashelle und scharf umrissene Rauten von 90—120 μ. Die Kryställchen sind von ungleicher Breite, dem entsprechend führen Messungen des spitzen Winkels zu zwei Werten, 70° und 75°, und das Verhalten zwischen gekreuzten Nikols läfst annehmen, dafs die Rauten mit kleinerem Winkel auf den klinodiagonalen Hauptschnitt, die anderen auf die Basisfläche einer monoklinen Pyramide zurückzuführen sind. Die Rauten von 75° polarisieren schwach, mit Auslöschung parallel zu zwei Kantenlinien, die Rauten von 70° zeigen starke Polarisation, deren Auslöschungsrichtung um 12° von der langen Diagonale abweicht. Sie sind optisch positiv. Die Krystalle sind in Wasser auch bei Siedhitze fast unlöslich. Von Salpetersäure werden sie leicht gelöst, etwas schwieriger von Essigsäure und von Ammoniumacetat. Die Reaktion ist empfindlich und durch die Klarheit und scharfe Ausbildung, welche auch den kleinsten Krystallen von Bleisuccinat eigen ist, zugleich charakteristisch.

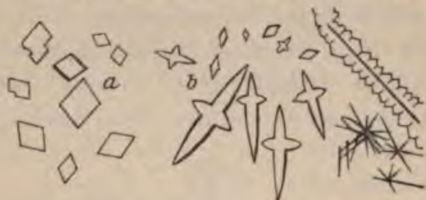


Fig. 40. Bleisuccinat. 130:1.
Fig. 40, b. Silbersuccinat. 130:1.

d. Silbernitrat bringt in Lösungen von Bernsteinsäure und von Ammoniumsuccinat einen feinkrystallinischen weifsen Niederschlag hervor, welcher in der Mutterlauge zum Kochen erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. In sehr verdünnten Lösungen entstehen gröfsere Kryställchen mit erkennbarer Form, Nadeln, spitzige Rauten und rechtwinklige Kreuze (Fig. 40, b), die bis 150 μ anwachsen.

Sie haben starke Polarisation mit gerader Auslöschung. An Empfindlichkeit übertrifft diese Reaktion die vorhergehende, an Brauchbarkeit steht sie ihr nach, weil es schwer hält, von Silbersuccinat gut ausgebildete Krystalle zu gewinnen und weil überdies die Form derselben allzu wechselnd ist.

e. Für die Trennung von Oxalsäure kann das abweichende Verhalten zu Strontium- und Calciumsalzen benutzt werden, welche nur in konzentrierten Lösungen von Alkalisuccinaten Niederschläge hervorbringen. Die Oxalsäure als Kaliumbioxalat abzuscheiden, ist nur in dem Fall anzuraten, dafs dieselbe in überwiegender Menge zugegen wäre, weil Alkohol auch saure Succinate zur Abscheidung bringt. Besseren Erfolg hat man mit der Abscheidung der Oxalsäure als Thallobioxalat, durch Zusatz von Essigsäure und Thallonitrat. Die Krystallbildung kann durch Reiben mit einem Glasstäbchen beschleunigt werden. Geht dieselbe zu Ende, so zieht man die Mutterlauge ab und schlägt aus derselben den Rest von Oxalsäure mittelst Strontiumnitrat nieder. Einfacher und eben so sicher ist fraktionierte Fällung mit Bleiacetat, welches die Oxalsäure vor der Bernsteinsäure niederschlägt. Man setzt eine reichliche Menge von Bleiacetat zu und zieht die Flüssigkeit ab, sobald der Niederschlag von Oxalat sich gesetzt hat. Sollte so viel Essigsäure zugegen sein, dafs hierdurch die Ausscheidung von Bleisuccinat verhindert würde, so bringe man einige Körner von Bleioxyd in den Probetropfen, in deren Nähe alsdann die Krystallbildung eintritt. Verwechselung ist ausgeschlossen, da die nahezu undurchsichtigen Stäbchen des Oxalats auf den ersten Blick von den glashellen Rauten des Succinats zu unterscheiden sind. —

4. Nicht flüchtige Säuren.

21. Milchsäure (α-Oxypropionsäure), $CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblos, dickliche, geruchlose Flüssigkeit, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Durch Erhitzen auf 140° entsteht das Anhydrid $C_6H_{10}O_5$, bei höherer Temperatur erfolgt Verflüchtigung unter Spaltung im Wasser, Aldehyd, Kohlendioxyd und Lactid ($C_6H_8O_4$). Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° spaltet die Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure. Der Versuch erfordert zu sicherem Gelingen etwa 5 mgr Milchsäure. Man destilliert mit einer Mischung von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure

und 2 Vol. Wasser und prüft einen Teil des Destillats mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat oder mit m-Phenylendiaminchlorhydrat auf Aldehyd, einen anderen Teil mit Ceronitrat (12, b) auf Ameisensäure.

b. Kobaltolactat bildet Büschel feiner rötlicher Nadeln, welche nach einigen Minuten in konzentrierten Lösungen von Alkalilactat oder Calciumlactat entstehen, denen man Kobaltonitrat zugesetzt hat. In Lösungen von freier Milchsäure entstehen sie nach Zusatz von Kobaltoacetat. Verdünnte Lösungen können durch Verdunsten an freier Luft oder im Exsiccator zur Krystallisation gebracht werden. Neben den Nadeln erscheinen dann auch dünne Prismen mit rechtwinkligen und schiefwinkligen Endflächen. Sie fallen durch ihre Länge (bis 200 μ) und Färbung viel mehr ins Auge, als die kleinen farblosen Nadeln des Zinklactats. Ebenso wie die letzteren erfordern sie beträchtliche Konzentration der Lösungen, erscheinen langsam und ihre Krystallisation kann durch Äpfelsäure, Buttersäure und andere Beimengungen verhindert werden.

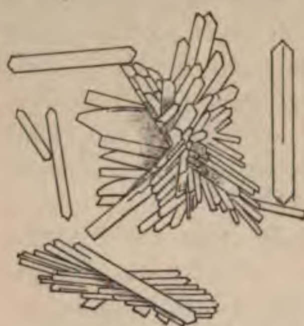


Fig. 41. Kobaltolactat. 90:1.

c. Kobalto-Bleilactat. Barium und Blei beschleunigen das Entstehen von Krystallen in Lösungen von Milchsäure, die mit Kobaltoacetat versetzt sind. Mit Bariumacetat erhält man dickere Krystalle, als bei alleiniger Anwendung von Kobaltoacetat, aber in ähnlicher Weise gruppiert (Fig. 42, a). Bleiacetat bringt dünne, fast farblose Blättchen hervor, die nicht zu Bündeln verwachsen. Sie haben bei ihrem Erscheinen elliptischen Umrifs und bilden sich allmählich zu gestreckt sechsseitigen Täfelchen (40—70 μ) aus, die oft an den Enden in drei kurze Spitzen auslaufen, hin und wieder auch zu schiefwinkligen Durchkreuzungszwillingen verwachsen sind. Endwinkel

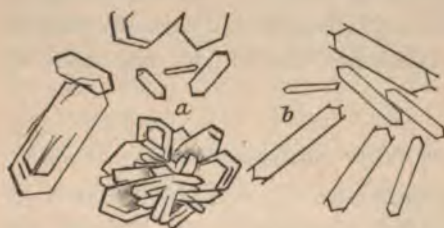


Fig. 42. Kobalto-Bariumlactat. 90:1.
Fig. 42, b. Kobalto-Bleilactat. 90:1.

der sechsseitigen Täfelchen 90°. Polarisation schwach, negativ, mit Auslöschung nach der Längsaxe. Auch für diese Reaktion müssen andere Säuren so weit wie möglich entfernt werden. Man setzt zunächst Bleiacetat zu, engt die Lösung, wenn sie klar bleibt, so weit wie möglich ein und bringt schliefslich ein Nädelchen Kobaltoacetat hinzu, in dessen Nähe sich dann die elliptischen Blättchen des Doppelsalzes bilden.

d. Zinklactat. Darstellung wie von Kobaltolactat. Bisweilen leistet Alkohol gute Dienste, um Krystallbildung hervorzurufen, doch ist die Anwendung desselben im allgemeinen nicht zu empfehlen. Zinklactat bildet kleine farblose Prismen und Nadeln (20—50 μ), die sich so wenig von der umgebenden Flüssigkeit abheben, dafs viele derselben erst bei Anwendung von polarisiertem Licht sichtbar werden. Dieser Umstand und die Trägheit des Krystallisierens, welche den hemmenden Einflufs von Beimengungen stark zur Geltung kommen läfst, machen das Zinklactat für mikrochemischen Nachweis von Milchsäure weniger geeignet, als die unter b und c beschriebenen Kobaltoverbindungen. —

22. Äpfelsäure (Oxybernsteinsäure), $C_2H_3 \cdot OH < {CO \cdot OH \atop CO \cdot OH}$.

a. Zerfliefsliche, nadelförmige Kryställchen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Über 150° erhitzt, wird sie in Wasser und Fumarsäure ($C_2H_2 \cdot (CO \cdot OH)_2$) gespalten, gleichzeitig entsteht ein Sublimat von Maleïnsäureanhydrid. Die Fumarsäure bleibt als schwerlösliche krystallinische Masse zurück. Bei höherer Temperatur wird auch sie verflüchtigt (Siedep. 250°) und dabei gröfstenteils in Wasser und Maleïnsäureanhydrid ($C_2H_2 < {CO \atop CO} > O$) zerlegt. Die meisten Salze der Äpfelsäure sind in Wasser löslich, die normalen Alkalisalze sind zerfliefslich. Unter den schwerlöslichen Salzen der Äpfelsäure zeichnet sich das Silbermalat durch Krystallisationsfähigkeit aus.

b. In einigermafsen konzentrierten Lösungen von freier Äpfelsäure bewirkt Silbernitrat eine wolkige Trübung, die sich nach kurzer Zeit zu trüben, faserigen Sphäroiden umwandelt. Weit stärker fällt der Niederschlag mit löslichen Salzen der Äpfelsäure aus. Durch Erwärmen der Flüssigkeit kann er in Lösung gebracht werden, bei dem Erkalten scheiden sich dann am Rande des Probetropfens klare Kügelchen und Scheibchen aus, die gewöhnlich ein dunkles Centrum

zeigen und unter dem Wachsen ein verwickeltes Gefüge annehmen können. Sie bilden sich hierbei zu Rosetten von viereckigem oder achteckigem Umrifs aus, die aus dünnen Krystallblättchen zusammengesetzt sind. Der Durchmesser der runden Scheiben beträgt 20—30 μ, der Durchmesser der Rosetten 40—70 μ. Klare Scheiben zeigen zwischen gekreuzten Nikols ein schönes positives Polarisationskreuz.



Fig. 43. Silbermalat. 90:1.

c. Wenn einige Milligramme Substanz zur Verfügung stehen, kann mit gutem Erfolg die Umwandlung der Äpfelsäure in Maleïnsäure und Fumarsäure versucht werden. Die Bemerkung von Fresenius (Qualit. Anal. § 166), dafs hierfür reines Äpfelsäurehydrat erforderlich sei, findet auf die mikrochemische Sublimation keine Anwendung. Versuche, bei denen 2 und 3 Millig. Äpfelsäure, mit 6 und 10 Milligr. Milchsäure gemischt, der Sublimation unterworfen wurden, gelangen ohne Schwierigkeit. Obenan steht die Bedingung, recht langsam, bei möglichst niedriger Temperatur zu sublimieren, und sodann, pulverige Beschläge sogleich der mikroskopischen Untersuchung — trocken und nach vorherigem Anhauchen — zu unterziehen. Auf diesem Wege wird Oxalsäure, die vor den Spaltungsprodukten der Äpfelsäure sublimiert, sogleich erkannt und beseitigt. Weinsäure und Citronensäure stören so wenig, dafs es in den meisten Fällen nicht nötig ist, sie auf nassem Wege zu entfernen. Milchsäure wird zum gröfsten Teil vor der Äpfelsäure zersetzt, man wechsle den auffangenden Objektträger, sobald sich ein fester, feinpulveriger Beschlag zeigt, welcher durch Anhauchen nicht verändert wird. Die Fumarsäure ist leichter in dem Sublimat, als in dem Rückstande nachzuweisen, man setze also die Sublimation so lange fort, als der Beschlag noch zunimmt. Die Verbindungen der Fumarsäure mit Silber und mit Thallium sind schwerlöslich, zeigen aber keine charakteristischen Formen. Dagegen erhält man leicht und schnell charakteristische Bilder, wenn ein Beschlag von Fumarsäure durch Erwärmen mit einem Tröpfchen Wasser teilweise gelöst wird. Bei dem Erkalten krystallisieren sogleich Nädelchen (40—60 μ), krumme Federn, Zweige und Ranken, die an Krystallgebilde von α-Naphtol erinnern, unter günstigen Umständen auch rechtwinklige Kreuze und Gitter (100—150 μ). Besonders ergiebig sind die Stellen,

wo die Lösung durch ungelöste Teile des Beschlages begrenzt ist. Die gekrümmten Formen der kurzen Fiedern und Ranken, sowie die starke Lichtbrechung, welche sie auffallend dunkel, fast undurchsichtig erscheinen läfst, ist recht kennzeichnend für die Kryställchen der Fumarsäure. —


Fig. 44. Fumarsäure, aus Wasser krystallisierend. 60 : 1.

23. Weinsäure, $(C_2H_2(OH)_2(CO \cdot OH)_2$.

a. Farblose monokline Krystalle, löslich in weniger als 1 T. Wasser von 15°, in 5 T. Alkohol. Schmelzpunkt bei 135°. In höherer Temperatur erfolgt Bräunung, es entweichen Dämpfe, die den Geruch von gebranntem Zucker verbreiten, und es bleibt eine aufgeblähte kohlige Masse zurück.

b. Kaliumbitartrat. Löslich in 200 T. Wasser, unlöslich in Alkohol. Einigermafsen konzentrierte Lösungen freier Weinsäure werden durch Kaliumacetat sogleich gefällt, ebenso erfolgt die Abscheidung von Krystallen aus Lösungen normaler Tartrate kurze Zeit nach dem Zusatz von Kaliumacetat und Essigsäure, wenn sie mehr als 1 % Weinsäure enthalten. Die Krystallbildung wird durch Umrühren und noch mehr durch Reiben des Glases beschleunigt. Sehr verdünnte Lösungen können mit Hilfe von Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. Bei unvorsichtiger Anwendung dieses Mittels entstehen sternförmige Gruppen lanzettförmiger Kryställchen, aber auch diese pflegen zu guter Entwickelung zu kommen. Später erscheinen rechtwinklige Täfelchen, Quadrate von 8—12 und Rechtecke von 20—30 μ. Zuletzt bilden sich symmetrische Sechsecke, mit zwei Winkeln von 90° und durch Halbierung daraus hervorgehende Trapeze und Rechtecke, die an den Schmalseiten eingekerbt sind. Die Länge dieser Krystalle beträgt 100—200 μ. Sie polarisieren recht stark, mit Auslöschung in der Halbierungslinie des Winkels von 90°. An den Rechtecken erfolgt die Auslöschung nach den Kantenlinien. In der Richtung ihres gröfsten Durchmessers sind die Krystalle optisch positiv.


Fig. 45. Kaliumbitartrat. 90 : 1.

c. Silberbitartrat. Schwerlöslicher Niederschlag, jedoch aus heifsem, mit Essigsäure oder mit wenig Salpetersäure angesäuertem Wasser recht wohl umzukrystallisieren. Wird aus Lösungen von freier Weinsäure durch Silbernitrat, aus Lösungen normaler Tartrate durch Silbernitrat und Essigsäure abgeschieden. Leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit, unlöslich in verdünntem Alkohol. Bei gewöhnlicher Temperatur fallen auf Zusatz von Alkohol Kügelchen, doch genügt flüchtiges Erhitzen auf 60°, um auf diesem Wege aus stark verdünnten Lösungen gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, die sich am Rande des Probetropfens festsetzen. Die Krystalle des Silberbitartrats sind scharf ausgebildete Rauten, mit einem spitzen Winkel von 65°, seltener gestreckte Sechsecke und Stäbchen (30—80 μ). Besonders charakteristisch sind knieförmige Zwillinge, mit einem stumpfen Winkel von 129°, die in grofser Zahl vorkommen. Auslöschung der recht starken Polarisation diagonal. Die Rauten sind in der Richtung der längeren Diagonale optisch positiv. Die Fällung der Weinsäure mit Silbernitrat kann als sehr empfindliche und zugleich zuverlässige und charakteristische Reaktion empfohlen werden.

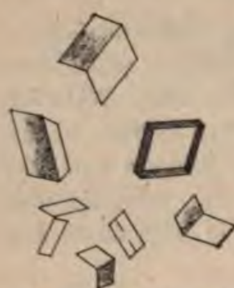


Fig. 46. Silberbitartrat. 130:1.

d. Calciumtartrat. Löslich in 6200 T. Wasser, die Löslichkeit wird durch Alkalitartrate und durch Ammoniumsalze vermehrt. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aus dieser Lösung durch Erhitzen zum Sieden in amorphem Zustande abgeschieden. Essigsäure vermehrt die Löslichkeit nicht erheblich und bewirkt nicht die Entstehung von Krystallen eines Bitartrats. Stark verdünnte Lösungen von Weinsäure oder Alkalitartrat erwärme man nach Zusatz von Calciumacetat und ein wenig Alkohol, die Abscheidung und Ausbildung der Krystalle wird durch diese Behandlung wesentlich gefördert. Langsam gebildete Krystalle von Calciumtartrat erscheinen als rhombische Prismen (bis 180 μ), an den Enden durch ein Doma zugeschärft (s. Mikroch. Anal. 21, b, S. 70), aus weniger verdünnten Lösungen setzen sich sechsseitige und trapezförmige Täfelchen ab, durch Abstumpfung des spitzen Winkels von Rauten entstanden. Spitzer Winkel der Trapeze 57° 30', Endwinkel der Sechsecke 115°. Auslöschungsrichtung parallel der Halbierungs-

linie dieses Winkels. In dieser Richtung sind die Krystalle optisch positiv.

e. Strontiumtartrat ist weniger schwerlöslich als Calciumtartrat. Läfst die Krystallbildung zu lange auf sich warten, so verfahre man wie bei Silbertartrat. Zusatz von Alkohol bringt feinkörnige Trübung hervor, die durch Erwärmen zum Verschwinden gebracht wird. Während des Erkaltens entstehen dann gut ausgebildete Krystalle, die in Gröfse, Form und optischem Verhalten Krystallen von Calciumtartrat gleichen. Spitzer Winkel der Trapeze 56° 30′, Endwinkel der Sechsecke 113°.

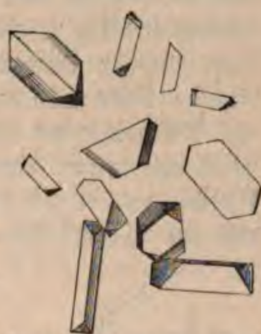


Fig. 47. Calciumtartrat. 120:1.

f. Cupritartrat kann beiläufig, bei dem Suchen nach anderen Säuren, zur Abscheidung gelangen, auch kann es dienen, um Weinsäure neben Oxalsäure zu erkennen. Wird einer Lösung der gemischten freien Säuren Cuprinitrat zugesetzt, so entsteht ein pulveriger Niederschlag von Cuprioxalat, welcher sich langsam vermehrt. Ein Teil der Oxalsäure und alle Weinsäure werden durch die frei gemachte Salpetersäure in Lösung gehalten. Durch Zusatz von Natriumacetat oder Neutralisieren mit Natriumkarbonat wird alle Oxalsäure niedergeschlagen und es beginnt dann auch die langsamer verlaufende Abscheidung der Weinsäure als Cupritartrat. Dasselbe bildet bläulichgrüne rechteckige Tafeln von 100—150 μ, anfangs klar und wenig gefärbt, später durch Ansatz kleinerer Kryställchen höckerig und trübe. Polarisation schwach, mit gerader Auslöschung, negativ. Die Krystalle lösen sich in verdünnter Salpetersäure, sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit und bei Anwesenheit von Alkalitartrat in Natronlauge.

24. Citronensäure, $C_3H_4 \cdot OH(CO \cdot OH)_3 + H_2O$.

a. Farblose Krystalle des rhombischen Systems, löslich in 0.75 T. Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Citronensäure bildet mit Alkalimetallen keine schwerlöslichen Salze. Die krystallisierte Säure schmilzt bei 100° und verliert ihr Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der entwässerten Säure liegt bei 153°. Über 170° erhitzt, entwickelt sie saure Dämpfe, die sich an einem kalten Objektträger zu einem flüssigen Beschlag von Citrakonsäureanhy-

drid verdichten, und hinterläfst einen braunen, fest am Glase haftenden Rückstand.

b. Beschläge von Citrakonsäureanhydrid verteilen sich in kaltem Wasser zu öligen Tröpfchen, welche sich langsam lösen. Heifses Wasser löst sie schnell und durch Abdampfen bei mäfsiger Wärme (40—50°) erhält man Citrakonsäurehydrat, in Formen des rhombischen Systems, welche den Krystallskeletten von schnell abgeschiedenem Ammonium-Magnesiumphosphat gleichen. In Lösungen von Citrakonsäure bringen Silbernitrat und Bleiacetat pulverige Niederschläge hervor. Stellt man durch Übersättigen mit Ammoniak, Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser eine neutrale Lösung des Ammoniumsalzes und bringt Thallonitrat hinzu, so entstehen kleine Kreuze und Würfel (40—60 μ), die man, abgesehen von ihrer gröfseren Löslichkeit, für Kryställchen von Thallochlorid halten könnte.

c. Silbernitrat bringt in Lösungen von Citronensäure und von Alkalicitraten einen pulverigen Niederschlag hervor, welcher durch Erhitzen der Flüssigkeit in Lösung gebracht werden kann. Während des Erkaltens fällt er als feinkrystallinische Trübung wieder aus. Er besteht dann aus Nädelchen von 12—16 μ Länge. Lösungen normaler Citrate zeigen dasselbe Verhalten, wenn sie mit Essigsäure versetzt sind. Neben den linsenförmigen Stäbchen erscheinen bisweilen quadratische Blättchen und recht häufig trübe Kügelchen.



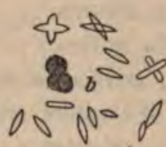


Fig. 48 Silbercitrat, umkrystallisiert. 130:1.
Fig. 48, b. Wismutcitrat. 200:1.

d. Wismutcitrat. Eine Lösung von Wismutnitrat, die wenig freie Salpetersäure enthält, bringt nicht allein in Lösungen von Citraten, sondern auch in Lösungen von freier Citronensäure einen feinkrystallinischen Niederschlag hervor, welcher aus farblosen Linsen und Kreuzen von 15—25 μ besteht, welche stark doppelbrechend sind und in der Richtung des längsten Durchmessers auslöschen.

e. Cupricitrat krystallisiert schwierig, es bildet kleine Sternchen und Sphäroliten von 20—40 μ. Calciumcitrat bildet sehr kleine Nädelchen und Körner, die für mikroskopische Erkennung von Citronensäure ohne Wert sind. Anders ist es bestellt, wenn es sich

um Trennung der Citronensäure von anderen nicht flüchtigen Säuren handelt. Versetzt man Lösungen von freier Citronensäure mit Calciumacetat, so bleiben dieselben bei gewöhnlicher Temperatur klar; durch anhaltendes Kochen oder Zufügen von Alkohol werden Körnchen von Citrat abgeschieden, vorwiegend am Rande des Probetropfens. Calciumchlorid trübt Lösungen von Alkalicitraten bei gewöhnlicher Temperatur nicht, kocht man mehrere Minuten, so entsteht ein körniger Niederschlag. Ein starker Zusatz von Natronlauge schlägt amorphes Calciumcitrat nieder, welches durch Zusatz von Ammoniumchlorid, Alkalicitrat oder Essigsäure gelöst wird und sich aus diesen Lösungen nach längerer Zeit in Körnern und Nädelchen abscheidet. Bleiacetat bringt in Lösungen von Citronensäure und von Alkalicitraten einen weifsen, amorphen Niederschlag hervor, welcher durch ein Übermafs von Alkalicitrat, nach dem Auswaschen auch durch Ammoniak in Lösung gebracht wird. In Essigsäure ist der Niederschlag nicht löslich.

25. Trennung der Säuren 18—24. (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure.)

a. Abscheidung der Weinsäure. Hat man Veranlassung, die Anwesenheit erheblicher Mengen von Citronensäure vorauszusetzen, so ist Fällung der Weinsäure und Oxalsäure mittelst Calciumsalzen nicht zu empfehlen. Wohl würde man in dem Niederschlag ohne Schwierigkeit das Tartrat von dem Oxalat unterscheiden können und könnte nötigenfalls Natronlauge als Lösungsmittel für Calciumtartrat zu Hilfe nehmen, allein man bliebe der Möglichkeit ausgesetzt, dafs ein wenig Oxalat und viel Tartrat durch die Anwesenheit von Citrat in Lösung gehalten würde. Man geht in jedem Fall sicherer, wenn man zunächst die Weinsäure als Kaliumbitartrat abscheidet (23, b). Zu dem Ende werden freie Säuren zur Hälfte mit Kalilauge neutralisiert, neutral reagierende Lösungen werden mit Essigsäure stark angesäuert. Um die Krystallbildung einzuleiten, macht man in dem Probetropfen mit einem spitzigen Glasstäbchen oder einem dicken Platindraht einige Striche auf dem Objektträger. Sind nach Ablaut einer halben Minute keine Krystalle entstanden, so füge man ein wenig Alkohol zu, und in dem Fall, dafs man mit Alkalisalzen von unbekannter Zusammensetzung zu thun hat, ein wenig Kaliumacetat. Mit dem Zusatz von Alkohol mufs man behutsam zu Werke gehen, um nicht gleichzeitig Tartrat und das weniger leicht fällbare Oxalat,

beide in sehr kleinen Krystallen, zur Abscheidung zu bringen. Hat die Krystallisation begonnen, so wartet man ab, bis die Krystalle hinreichend grofs geworden sind, um die Messung von Winkeln und die Ermittelung ihres Verhaltens in polarisiertem Licht zu gestatten. Zur Unterscheidung von Bitartrat und Bioxalat sind lange Prismen am besten geeignet. Prismen von Kaliumbitartrat sind positiv und löschen in der Richtung der längsten Kanten aus, Prismen von Kaliumbioxalat zeigen negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel von 33°. In Ermangelung solcher Prismen suche man gestrekte Sechsecke von Bitartrat, längs der Halbierungslinie des Winkels von 90° auslöschend, und verschobene Rauten und Sechsecke des Bioxalats mit Winkeln von 46° und 82° und schiefer Auslöschung. Man fügt nunmehr ein gleiches Volumen Alkohol zu, und wenn dieser keine Krystallbildung zuwege bringt, ein wenig Kaliumacetat, nimmt nach zwei Minuten die Mutterlauge mit einem Kapillarröhrchen weg und wäscht die Krystalle mit einem Tropfen fünfzigprozentigem Alkohol aus.

b. Oxalsäure. Der Nachweis der Oxalsäure als Kaliumbioxalat (19, b) wird durch den Formenreichtum der Krystalle dieses Salzes erschwert. Ist derselbe unsicher geblieben, so ziehe man den krystallinischen Absatz von a mit einem Tropfen kalten Wassers aus und prüfe einen Teil dieser Lösung mit Silbernitrat. Die besten Krystalle findet man nach etwa zwei Minuten in geringer Entfernung von dem Reagens. Sechsseitige Plättchen und Rauten mit einem spitzen Winkel von 58° gehören dem Silberoxalat an, dickere Rauten mit einem spitzen Winkel von 65°, meist zu knieförmigen Zwillingen verwachsen, sind dem Silbertartrat eigen. Findet man auch hier kein Oxalat (über die Anwendung von Alkohol in sehr verdünnten Lösungen von Oxalsäure und Weinsäure s. 19, d und 23, c), so muß die Oxalsäure in der von dem Niederschlag a abgezogenen alkoholhaltigen Flüssigkeit gesucht werden. Hierfür wird der Alkohol verdampft, die übrigbleibende Flüssigkeit mit dem zwiefachen Volumen Wasser verdünnt, sehr wenig Salpetersäure und ein Körnchen Strontiumnitrat zugefügt. Quadratische Pyramiden und Prismen zeigen Oxalsäure an (19, f). War nicht alle Weinsäure als Kaliumbitartrat ausgefällt, so kommen daneben einzelne rhombische Prismen von Strontiumtartrat (23, e) zum Vorschein.

c. Bernsteinsäure kann bei reichlicher Anwendung von Alkohol

als Kaliumsuccinat mit der Weinsäure und Oxalsäure abgeschieden sein. Sie ist dann in dem Kaltwasserauszuge des Niederschlages a enthalten, von welchem ein Teil mit Silbernitrat auf Oxalsäure geprüft wurde. Ist Oxalsäure zugegen, so wird dieselbe mit Strontiumnitrat niedergeschlagen und die von dem Strontiumoxalat abgezogene Flüssigkeit mit Bleiacetat auf Bernsteinsäure geprüft (20, c). Um Bernsteinsäure in der Flüssigkeit zu suchen, welche von dem Niederschlage a abgezogen ist, mufs man zu einem Übermafs von Bleiacetat greifen. Nachdem dieselbe mit Strontiumnitrat auf Oxalsäure geprüft ist, versetzt man sie mit einem starken Übermafs von Bleiacetat, wodurch Äpfelsäure und Citronensäure gefällt werden, während das anfangs niederfallende Bleisuccinat sich im Überschufs des Fällungsmittels löst. Man trennt durch Abziehen oder Filtrieren die Flüssigkeit so bald wie möglich von dem Niederschlage, verdünnt sie mit dem Waschwasser und bewirkt durch Reiben des Glases und wiederholtes Erhitzen, nötigenfalls unter Zugabe von ein wenig Bleioxyd, die Abscheidung von Krystallen des Succinats. Die bleihaltige Mutterlauge kann ohne weiteres auf Milchsäure untersucht werden, dagegen erfordert die Untersuchung der unlöslichen Bleisalze Entfernung des Bleies mittelst Schwefelwasserstoff.

d. Citronensäure und Äpfelsäure können mittelst Silbernitrat aufgesucht und unterschieden werden. Ist keine Bernsteinsäure zugegen, so setzt man der Mutterlauge von b ein wenig Silbernitrat zu, ohne vorher zu neutralisieren. Hat man mit Bleiacetat nach Bernsteinsäure gesucht, so sind Citronensäure und Äpfelsäure als unlösliche Bleisalze abgeschieden, aus welchen die Säuren mit Hilfe von Schwefelwasserstoff frei zu machen sind. Die so erhaltene Lösung wird eingeengt und mit ein wenig Silbernitrat versetzt. Ist Citronensäure zugegen, so entsteht sogleich ein pulveriger Niederschlag, welcher durch Erwärmen der Flüssigkeit zum Verschwinden gebracht wird und bei dem Erkalten unverändert wieder zum Vorschein kommt. War die Quantität der vorhandenen Citronensäure nicht zu klein und hatte man nur wenig Silbernitrat zugefügt, so gelangt kein Malat zur Abscheidung, wohl aber können sich sechsseitige Plättchen von Oxalat am Rande des Tropfens zeigen, wenn bei der Fällung mit Strontiumnitrat (b) nicht alle Oxalsäure abgeschieden wurde. Man setzt nun ein zweites Körnchen Silbernitrat zu und erwärmt. Ist der Probetropfen von der ersten Fällung

her bis an den Rand stark getrübt, so mufs man vorher abziehen und den Niederschlag von Silbercitrat mit einem Tropfen Wasser auswaschen. Nach dem Erkalten untersuche man den Rand des Probetropfens auf Scheiben und faserige Büschel von Silbermalat (22, b). Sind dieselben nicht erschienen und hat auch der Niederschlag von Citrat nicht merklich zugenommen, so mufs man ein in Ammoniakflüssigkeit getauchtes Glasstäbchen in die Nähe des warmen Probetropfens bringen, um lokale Neutralisierung zu bewirken. Es kann bei der Fällung des Silbercitrats so viel Salpetersäure in Freiheit gesetzt sein, dafs durch dieselbe die Fällung einer kleinen Menge von Äpfelsäure verhindert wird. Als besonders charakteristisch für Silbermalat ist das Auftreten von Sphäroiden und von feinfaserigen Scheibchen zu bezeichnen (letztere zumal an eintrocknenden Rändern), die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und scharfe positive Polarisationskreuze zeigen.

e. Milchsäure. Hat man Milchsäure neben Äpfelsäure oder Citronensäure zu suchen, so füge man ein kleines Übermafs von Ammoniak zu und sodann Silbernitrat, bis keine Fällung mehr erfolgt. Man erwärme und trenne nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem Niederschlage, welcher alle Äpfelsäure und Citronensäure enthält. Aus der Flüssigkeit, in welcher Silberlactat, Silbernitrat und Salze von Ammonium und Leichtmetallen enthalten sein können, entfernt man das Silber und das Ammonium durch Abdampfen mit Ätzkalk. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus und dampft den Auszug mit ein wenig Wasser und Bleiacetat ab. In derselben Weise verfährt man mit Lösungen, die nach c auf Bernsteinsäure untersucht worden sind. Der bleihaltige Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und die hierbei erhaltene Lösung, nachdem sie so weit wie möglich eingeengt ist, mit Kobaltoacetat (21, c) auf Milchsäure geprüft. Man sorge für genügende Konzentration und beachte, dafs die Blättchen des Doppelsalzes zuerst in unmittelbarer Nähe des Kobaltoacetats erscheinen, welches man aus diesem Grunde in Gestalt kleiner Krystallnadeln anwendet. Will man die Reaktionen 21, b oder 21, d benutzen, so ist für diese der alkoholische Auszug der Calciumsalze zu verwenden. Man erhitzt mit einem Tröpfchen Wasser und setzt nach dem Erkalten Kobaltoacetat oder Zinkacetat zu. Entsteht eine flockige Trübung, so ist dieselbe durch einen sehr kleinen Zusatz von Essigsäure zu beseitigen. Für diese Reaktionen kommt es noch mehr auf

möglichst weit getriebene Konzentration an, als für die zuerst besprochene Reaktion 21, c.

f. Anhangsweise mag hier die Trennung der Milchsäure von Buttersäure eine Stelle finden. Man destilliert mit Wasser, welchem man nötigenfalls Essigsäure zusetzt, und sucht die Buttersäure in dem Destillat mittelst Cuprikarbonat (15, b). Mit der Buttersäure kann ein wenig Milchsäure übergehen, welche die angegebene Reaktion nicht beeinflufst. Den Rückstand in der Retorte untersucht man mittelst Kobaltoacetat und Bleiacetat (21, c) auf Milchsäure. Sind in demselben lösliche Sulfate, Phosphate und Chloride zugegen, so kann man dieselben durch Bleiacetat soweit ausfällen, dafs sie unschädlich gemacht werden, oder man schüttelt mit Äther aus, um die Milchsäure von den Beimengungen zu trennen, was auch bei den hier in Frage kommenden kleinen Quantitäten thunlich ist. Den abgehobenen Äther bringt man tropfenweise zu einem Wassertropfen in ein Schälchen oder einen kleinen Porzellantiegel und konzentriert die wässerige Lösung von Milchsäure auf einem Objektträger. Den Äther auf dem Objektträger verdunsten zu lassen, ist nicht ratsam, weil derselbe sich dabei zu sehr ausbreiten würde.

26. Zweite Trennungsmethode, mit Sublimation der flüchtigen Säuren.

a. Als Sublimate können abgeschieden und erkannt werden: Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und (mit einiger Beschränkung) Citronensäure. Auf Weinsäure und Milchsäure findet die Methode keine Anwendung, andererseits legt die Anwesenheit derselben der Sublimation der flüchtigen Säuren keine ernstlichen Hindernisse in den Weg. Eine nicht allzugrofse Menge von Weinsäure oder Citronensäure kann im Gegenteil als Indikator für die Fraktionierung erwünscht sein. Man beginnt damit, einen Teil der Substanz mittelst Kaliumacetat auf Weinsäure zu prüfen (25, a), aus der Mutterlauge alles Fällbare mit Silbernitrat niederzuschlagen und weiter nach 21, c zu verfahren. Hat man Weinsäure in überwiegender Menge gefunden, so scheide man aus der gesamten Substanzmenge einen Teil derselben als Kaliumbitartrat ab. Ferner überzeuge man sich, dafs nicht etwa Ammoniumsalze der organischen Säuren vorliegen, die bei der Sublimation zu argen Fehlschlüssen führen könnten. Man würde in diesem Fall genötigt sein, durch Fällung mit Bleiacetat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff eine Lösung der freien Säuren

herzustellen. Verbindungen mit nicht flüchtigen Basen sind unter Zusatz von Phosphorsäure recht wohl zu brauchen, doch sind die freien Säuren für Sublimation vorzuziehen, weil man vor unvorhergesehenen Spaltungsprodukten sicher ist. Hat man keine Weinsäure gefunden, so setzt man absichtlich ein wenig davon zu, um an der Färbung ihrer Zersetzungsprodukte einen Anhalt für die Schätzung der Temperatur zu gewinnen.

b. Erstes Sublimat, erhalten bei einer Temperatur, die keine Gelbfärbung der Substanz hervorbringt. Oxalsäure, fast stets deutlich krystallinisch, am Rande kleine, vollkommen ausgebildete Rauten und Prismen (19, a). Anhauchen bewirkt teilweise Auflösung und das Entstehen gröſserer Krystalle. Weitere Prüfung mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumacetat. Man zieht damit einen Strich über den Beschlag und sieht nach leichtem Anhauchen alsbald schiefwinklige, stark polarisierende Krystalle von Kaliumbioxalat entstehen (19, b, Fig. 33).

c. Zweites Sublimat, erhalten bei einer Temperatur, welche schwache Gelbfärbung der Substanz und einen Anfang von Schäumen hervorbringt. Bernsteinsäure, in den meisten Fällen auch Oxalsäure. Oxalsäure macht die Beschläge krystallinisch, mit vorherrschender Bernsteinsäure haben sie ein körniges Ansehen. Die Temperaturen, bei welchen diese beiden Säuren verdampfen, gehen nicht gar weit auseinander. Man muſs aus diesem Grunde wiederholt und jedesmal nur kurze Zeit erhitzen und dazwischen die Dampfbildung vollständig zu Ende gehen lassen, weil sonst zu viel Bernsteinsäure mit der Oxalsäure verdampft und an der Oberfläche der Substanz Oxalsäure zurückbleibt, die in den zweiten Beschlag gelangt. Allein auch bei sorgfältiger Arbeit und wenn alle Übereilung vermieden wird, muſs schon viel Bernsteinsäure zugegen sein, um nahezu reine Beschläge möglich zu machen. Es galt also, ein Verfahren zu schneller Trennung der beiden Säuren zu finden. Nach einigem Suchen wurde mit einer zweiten Sublimation unter Zuhilfenahme von Kaliumnitrat befriedigender Erfolg erzielt. Wird ein Gemenge von Oxalsäure und Bernsteinsäure mit einer Lösung von Kaliumnitrat bis zum Eintrocknen erwärmt, so entweicht Salpetersäure und die Sublimation des Rückstandes liefert einen Beschlag von fast reiner Bernsteinsäure. Bei der Prüfung solcher Beschläge mit Bleiacetat (20, c, Fig. 40) vermeide man ein groſses Übermaſs des Reagens, um die Krystallbildung nicht unnötig zu verzögern. Dieselbe wird durch

Reiben des Glases, Verdünnen und wiederholtes Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt. Die besten Krystalle fallen bei und nach dem Erkalten einer heifsen Lösung aus; bei gewöhnlicher Temperatur entstehen bisweilen nur sphäroidische trübe Aggregate. Nach dem Zusatz von Bleiacetat pflegen sogleich kleine Stäbchen und Kreuze von Bleioxalat zu erscheinen, die durch Verdünnen und Erwärmen der Flüssigkeit zum Verschwinden gebracht werden. Entsteht daneben ein flockiger Niederschlag, so ist dies ein Zeichen, dafs gegen das Ende der Sublimation die Zersetzung der Äpfelsäure ihren Anfang genommen hat.

d. Drittes Sublimat, erhalten bei einer Temperatur, bei der die Substanz sich dunkelbraun färbt und stark schäumt. Der Beschlag besteht wesentlich aus Zersetzungsprodukten von Äpfelsäure und Citronensäure. Da keine theerähnlichen Substanzen verflüchtigt werden, kann man die Sublimation fortsetzen, bis der Rückstand fest und glanzlos wird. Die Beschläge sind pulverig, in der Mitte bisweilen mit Tröpfchen durchsetzt. Zu weiterer Untersuchung setze man ein Tröpfchen Wasser auf und beobachte unverweilt unter 60 bis 80facher Vergröfserung das Verhalten des Beschlages. Die Tröpfchen in demselben können sein: Maleïnsäure und Citrakonsäureanhydrid. Die erstere wird schnell gelöst, während das Anhydrid der Citrakonsäure gegen kaltes Wasser ziemlich indifferent ist. Ölähnliche Tröpfchen, welche durch gelindes Erwärmen zum Verschwinden gebracht werden, zeigen also die Anwesenheit von Citronensäure an. Das zweite Zersetzungsprodukt der Äpfelsäure, die Fumarsäure, sublimiert zu sehr kleinen Körnern und Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und, auf demselben schwimmend, ein unregelmäfsiges, feines Netzwerk darstellen. Man erwärme bis zu teilweiser Lösung und kühle schnell ab. Alsdann krystallisiert der gelöste Anteil Fumarsäure in charakteristischen kurzen Nadeln und Ranken (23, c, Fig. 44), die sich vorzugsweise an den ungelösten Teilen des Beschlages festsetzen. Fumarsäure löst sich in 250 T. kalten Wassers, man darf deshalb den Tropfen, welcher auf den Beschlag gesetzt wird, nicht allzu grofs nehmen. Auch ist bei der Sublimation darauf Bedacht zu nehmen, dafs schnelle Steigerung der Temperatur die Menge der Maleïnsäure zu Ungunsten der Fumarsäure vergröfsert. Für Bernsteinsäure und Äpfelsäure ist die Sublimationsmethode durch Zeitersparnis und bei guter Ausführung auch durch gröfsere Zuverlässigkeit der Methode auf nassem Wege überlegen. —

Schema des Untersuchungsverfahrens.

Schema I.

a. Mit K Ac und Essigsäure Quadrate und Rechtecke (12—20 μ), gerade auslöschend: Weinsteinsäure (23, b). Daneben bisweilen Bioxalat (19, b), mit schiefer Auslöschung (33°).

b. Mit HNO_3 und $Sr(NO_3)_2$ quadrat. Pyram. und Prismen (20—40 μ): Oxalsäure (19, f).

c. Im Wasserauszug von Krystallisat. a und in der Mutterlauge von b mit Übermafs von $PbAc_2$ durch Reiben und Erwärmen farblose Rauten (90—120 μ): Bernsteinsäure (20, c).

d. Die unlösl. Bleisalze c werden durch H_2S zersetzt, die eingeengte Lösung durch fraktionierte Fällung mit $AgNO_3$ auf Citronensäure (24, c) und Äpfelsäure (22, b) geprüft.

e. Die Mutterlauge d wird mit CaO gesättigt, der alkohol. Auszug der trockenen Kalksalze mit $PbAc_2$ eingeengt, die konzentr. Lösung mit $CoAc_2$ auf Milchsäure geprüft (21, c).

Schema II (mit Anwendung von Sublimation).

a. Ein Teil der Substanz wird auf Weinsteinsäure und nach Fällung mit $AgNO_3$ auf Milchsäure geprüft (Schema I, a und e). Aus dem für Sublimation bestimmten Anteil ist der gröfste Teil der Weinsteinsäure mit K Ac abzuscheiden.

b. Erstes Sublimat, Substanz nicht gelb gefärbt. Rauten und Prismen (60—80 μ): Oxalsäure, Prüfung mit K Ac (19, b).

c. Zweites Sublimat, unter schwacher Gelbfärbung, körnig: Bernsteinsäure. Umsublimieren mit KNO_3, Prüfung mit $PbAc_2$ (20, c).

d. Drittes Sublimat, unter starkem Schäumen und dunkelbrauner Färbung. Tröpfchen, in heifsem Wasser verschwindend: Citronensäure (Citrakonsäureanhydrid, 24, b); schwer lösliches, flockiges Netzwerk: Äpfelsäure (Fumarsäure). Prüfung durch Umkrystallisieren (23, c).

27. Malonsäure, $CH_2(CO \cdot OH)_2$.

a. Grofse trikline Krystalle, in Wasser leicht löslich. Aus Tropfen der Lösung sind weder durch Einengen, noch durch Zusatz von Alkohol kennzeichnende Krystalle zu erhalten. Schmilzt bei 132°, wird bei weiterem Erhitzen in Essigsäure und Kohlendioxyd gespalten. Der Versuch ist nach Art einer mikrochemischen Sublimation

auszuführen. An den auffangenden Objektträger bringt man ein Tröpfchen Wasser und in dieses ein Körnchen Natriumkarbonat. Salze der Malonsäure zeigen dasselbe Verhalten, wenn sie nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erhitzt werden. Die Essigsäure ist in dem Destillat leicht mittelst Uranylnitrat und Ameisensäure nachzuweisen (13, b).

b. Die Malonate von Calcium und Barium sind ziemlich leicht löslich; dagegen ist Bleimalonat zum Nachweis der Malonsäure vorzüglich geeignet. Bleiacetat bringt in Lösungen von freier Malonsäure und von Alkalimalonaten einen weifsen krystallinischen Niederschlag hervor, der aus heifsem Wasser zu dünnen Prismen (300 μ) krystallisiert, welche Krystallen von Bleiformiat (12, c, Fig. 20) ähnlich sehen, sich aber von diesen durch rechtwinklig angesetzte Endflächen und durch ihr Verhalten in polarisiertem Licht unterscheiden. Sie polarisieren schwach, mit gerader Auslöschung und sind optisch negativ.

c. Bleimalonat bildet Doppelsalze mit den Malonaten vieler anderer Metalle. In Doppelsalzen mit den Metallen der Magnesiumgruppe bleibt die Stäbchenform des Bleimalonats erhalten, jedoch unter Verminderung der Gröfse. Am schwächsten ist der Einflufs des Calciums, am stärksten der des Magnesiums (Länge der Stäbchen 15 μ) und des Cadmiums, welches mit Bleimalonat ein krystallinisches Pulver hervorbringt. Nickel verhält sich abweichend, es wandelt die dünnen Stäbe des Bleimalonats in dickere und leichter lösliche hexagonale Prismen um (40 μ lang, 20 μ dick), welchen positive Doppelbrechung eigen ist. Kupfer zeigt ebenfalls abweichendes Verhalten. Blei-Kupfer-Malonat bildet klare blafsgrünliche Rauten (60—100 μ), die sich zwischen gekreuzten Nikols als sehr stumpfe Pyramiden erweisen. Der spitze Winkel der Rauten mifst 85°. Die Polarisation ist aufserordentlich schön, positiv für die längere Diagonale, die Auslöschung sehr scharf, 4° von der Diagonale abweichend. Ihre krystallographischen und optischen Eigenschaften machen diese Verbindung für den Nachweis von Malonsäure besonders geeignet.

28. Glykolsäure, $CH_2 \cdot OH \cdot CO \cdot OH$. Glyoxylsäure, $CH(OH_2)CO \cdot OH$.

a. Beide Säuren bilden farblose, monokline Prismen, in Wasser leicht löslich. Glykolsäure schmilzt bei 80° und wird in höherer Temperatur unter Bildung von Formaldehyd zersetzt; Glyoxylsäure kann mit Wasserdämpfen überdestilliert werden.

b. Calciumglykolat bildet dünne Nadeln und Haare, mit bräunlicher Farbe durchscheinend, löslich in 82 T. Wasser von 10°. Das Calciumsalz der Glyoxylsäure ist viel weniger löslich (in 140 T. Wasser von 18°), so dafs mittelst der Calciumsalze eine ungenäherte Trennung der beiden Säuren auszuführen ist. Die Krystalle des Glyoxylats sind rechtwinklige Prismen mit gerader Auslöschung. Aus Lösungen in heifsem Wasser pflegen sie sehr klein auszufallen; durch Fällung aus verdünnten Lösungen von Alkaliglyoxylat mittelst Calciumacetat oder durch Zusatz von Natriumkarbonat zu sauren Lösungen von Calciumglyoxylat erhält man gröfsere Stäbchen (200 μ). Die Verbindung löst sich leicht in starken Säuren, auch Essigsäure vermag ansehnliche Mengen davon in Lösung zu halten.

c. Cuprisulfat bringt in Lösungen von Alkaliglykolaten Ausscheidung von schwer löslichem, schön krystallisierendem Cupriglykolat hervor. Verzögert sich die Krystallbildung, so pflegt Reiben mit einem Platindraht schnelle Abscheidung kleiner Prismen herbeizuführen. Die Krystalle des Cupriglykolats sind kurze, schiefwinklige Prismen (60—150 μ) von blasser, bläulichgrüner Farbe, ohne den Dichroismus, welcher dem Cupriacetat eigen ist. Der spitze Winkel mifst 73°, die Polarisation ist stark, negativ, ihre Auslöschungsrichtung, welche sehr scharf wahrzunehmen ist, macht mit den Prismenkanten einen Winkel von 26°.

d. Silbernitrat bringt in Lösungen von Alkaliglykolaten schiefwinklige Blättchen von Silberglykolat hervor. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser entstehen weit gröfsere dünne Tafeln und Leisten, an Krystallisationen von Benzoesäure erinnernd. Als einfachste Formen treten tafelförmig ausgebildete, schiefwinklige Prismen auf, von zweierlei Art, solche mit spitzem Winkel von 60° und gerader Auslöschung und andere mit spitzem Winkel von 40° und einem Auslöschungswinkel von 34°. Die Länge der Krystalle beträgt 300—400 μ, die Polarisation ist sehr stark, negativ.

e. Bleiacetat bringt in einigermafsen verdünnten Lösungen von Alkaliglykolat keine sichtbare Veränderung hervor. In Lösungen von Glyoxylsäure und ihrer Salze bewirkt es einen pulverigen Niederschlag, von welchem Wasser auch bei Siedhitze nur wenig aufnimmt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisieren Stäbchen von 10—15 μ. Weit löslicher ist der Niederschlag in einer heifsen Lösung von Ammoniumacetat. Anhaltendes Kochen führt Abscheidung der so-

eben erwähnten Stäbchen herbei — **Silbernitrat** bringt in Lösungen von Glyoxylsäure und in sauer reagierenden Lösungen ihrer Salze bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor. Gelindes Erwärmen bewirkt Trübung und schwarzbraune Färbung von reduziertem Silber.

29. **Zuckersäure**, $C_4H_4(OH)_4(CO \cdot OH)_2$.

a. Die freie Säure bietet nichts Charakteristisches, sie ist amorph, zerfliefslich. Dasselbe gilt von ihren Verbindungen mit Schwermetallen. Silbersalze bringen einen körnigen, Blei- und Kupfersalze einen pulverigen Niederschlag hervor; mit Salzen von Zink, Cadmium, Barium, Strontium und Calcium erhält man in sauer reagierenden Lösungen keine Niederschläge. In neutral reagierenden Lösungen erfolgen pulverige und flockige Niederschläge, die zum Teil durch Erwärmen und nach längerer Zeit fein krystallinisch werden.

b. Um so charakteristischer sind die schwer löslichen, schön krystallisierenden Bisaccharate der Metalle der Kaliumgruppe. **Kaliumbisaccharat** löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 80 T. Wasser. Durch Einengen verdünnter Lösungen erhält man meistens nur Randkrusten; zweckmäfsiger ist es, vor dem Einengen mit Natriumkarbonat zu neutralisieren und aus der konzentrierten Lösung durch Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure das Bisaccharat abzuscheiden. Es pflegt in Gestalt dicker, trapezförmiger Tafeln (700 bis 1000 μ) zu krystallisieren, die einen spitzen Winkel von 70° haben Ihre Polarisation ist nicht besonders stark, negativ, mit Auslöschung in der Richtung der längsten Kanten.

c. In einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbisaccharat erfolgt nach Zusatz von **Cäsiumchlorid** sogleich Krystallisation von Cäsiumbisaccharat. Die Krystalle sind bei gleicher Breite kürzer, als die Tafeln des Kaliumsalzes, sie messen 400 bis 400 μ, sind farblos, glasklar, meist symmetrisch sechsseitig ausgebildet, mit stark hervortretender Zonenstruktur. Oft erhalten sie durch ungleichmäfsige Ausbildung ein monoklines Ansehen.

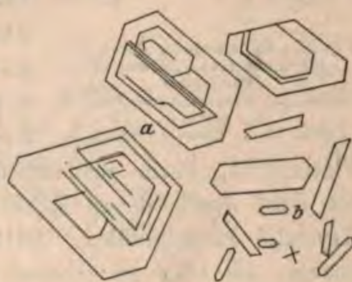


Fig. 49. Cäsiumbisaccharat.
Fig. 49, b. Thallobisaccharat. 130:1.

d. Noch weniger löslich ist das **Thalliumbisaccharat**. Wenn

verdünnte Lösungen nach Zusatz von Thallonitrat unverändert bleiben, so zerdrücke man darin, bevor man zum Einengen übergeht, ein Kryställchen des Reagens. Es pflegen sich dann kleine Prismen von Thallodisaccharat niederzuschlagen, deren Wachstum geraume Zeit andauert. Sie sind trapezförmig oder langgestreckte Sechsecke (150 bis 200 μ). Die optischen Eigenschaften kommen mit denen des Kaliumsalzes überein.

30. Schleimsäure, isomer mit Zuckersäure.

a. Weifses, krystallinisches Pulver, in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. Giebt bei dem Erhitzen ein Sublimat von leicht löslicher Brenzschleimsäure. Einengen verdünnter Lösungen von Schleimsäure führt nur dann zu brauchbaren Krystallen, wenn man darauf bedacht ist, die Randkrusten zu zerstören und in Lösung zu bringen. Man thut besser, die eingeengte Lösung des Natriumsalzes mit Salpetersäure oder Salzsäure zu versetzen. Hierbei fallen zweierlei schiefwinklige Prismen (20—300 μ) aus: mit einem Winkel von 75° und spitzere Rauten mit einem Winkel von 50°. Sie polarisieren sehr stark, die Auslöschungsrichtung der Polarisation nähert sich der Diagonale, sie macht mit den längsten Kanten einen Winkel von 35°. In der Richtung dieser Kanten sind die Krystalle optisch negativ. Der langsam fortschreitenden Krystallbildung kann man durch Zusatz von Alkohol und gelindes Erwärmen nachhelfen.



Fig. 50. Schleimsäure, durch Salzsäure aus alkal. Lösung abgeschieden.
Fig. 50, b. Thallosalz der Schleimsäure.
Fig. 50, c. Bleisalz. 130:1.

b. Thallonitrat führt in Lösungen des Natrium- oder Ammoniumsalzes die Krystallisation stark lichtbrechender rechtwinkliger Stäbchen (100—150 μ) herbei, die starke positive Polarisation mit gerader Auslöschung besitzen. Bleibt die Krystallbildung aus, so reibe man mit dem Platindraht, bevor man zu der nächstfolgenden Reaktion übergeht, oft wird durch dieses Mittel eine reichliche Ausscheidung kleiner Krystalle herbeigeführt. Silbernitrat bringt ähnliche Krystalle hervor, die aber an zehnmal kleiner sind (10—15 μ). Es reagiert auch in stark verdünnten Lösungen.

c. Die Schleimsäure liefert mit den meisten Schwermetallen schwer lösliche, krystallisierbare Verbindungen. Mit Bariumsalzen

erhält man Stäbchen von 30 μ, mit Calciumsalzen Nädelchen und kleine Rauten (15 μ). Das Zinksalz der Schleimsäure bildet schiefwinklige Stäbchen von 30—40 μ, das Kupfersalz Nädelchen von 10—15 μ. Gröfsere und besonders schön ausgebildete Krystalle bietet das Bleisalz, welches sehr wohl für die Erkennung der Schleimsäure zu benutzen ist. In einer kalt gesättigten Lösung von Schleimsäure in Wasser bringt Bleiacetat überreichlichen Niederschlag scharf ausgebildeter Nadeln (25 μ), Kreuze und Sternchen hervor, welche mit zierlichen rechtwinkligen Verzweigungen bis zu 40 μ wachsen können. Neutral reagierende Lösungen von Salzen der Schleimsäure sind vor dem Zusatz von Bleiacetat stark mit Essigsäure anzusäuern. Sie liefern alsdann linsenförmige Kryställchen (30 μ) mit einer stark hervortretenden Längsrippe und bisweilen seitlichen Ansätzen von Kreuz- oder Sternform. Alle diese Gebilde sind vermöge ihrer starken Polarisation, auch wenn sie klein und spärlich zum Vorschein kommen, leicht aufzufinden. Man hüte sich vor reichlichem Zusatz des Reagens und lasse dasselbe sich langsam in dem Probetropfen ausbreiten.

5. Amidosäuren.

31. Glykokoll (Amidoessigsäure), $CH_2(NH_2)CO \cdot OH$.

a. Farblose, monokline Prismen, in 4 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich. Alkohol schlägt aus dieser Lösung gut ausgebildete und stark polarisierende, rechtwinklige Stäbchen (150 bis 200 μ) nieder. Durch langsames Verdunsten von Probetropfen entstehen viel gröfsere Krystalle (2 mm), lange Prismen, teils rechtwinklig, teils mit schiefwinkligen Enden. Sie zeigen starke, negative Polarisation mit gerader Auslöschung. Wird Glykokoll erhitzt, so schmilzt es bei 235° unter Braunfärbung und Zersetzung, die indessen bei mikrochemischer Sublimation so weit eingeschränkt werden kann, dafs sich auf dem auffangenden Objektträger ein starker Beschlag von unzersetztem Glykokoll bildet.

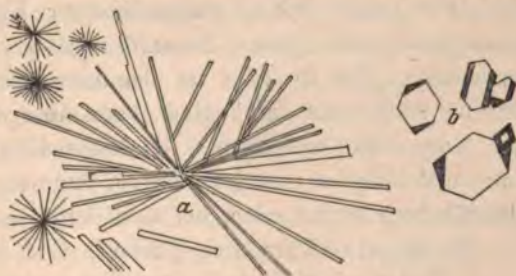


Fig. 51. Glykokollkupfer. 40 : 1.
Fig. 51, b. Glykokollsilber. 60 : 1.

b. Glykokoll löst in Wasser verteiltes Cuprihydroxyd und auch Cuprikarbonat zu einer hellblauen Flüssigkeit, aus welcher sich blaue Prismen und Nadeln absetzen. Setzt man zu einer Lösung von Glykokoll Cuprisulfat und ein Übermaſs von Ammoniak, so findet die Bildung von Glykokollkupfer in dem Maſse statt, wie das Ammoniak abdunstet. Glykokollkupfer krystallisiert in langen Nadeln und rechtwinkligen Prismen (500—800 μ), meistens zu Büscheln und Garben vereinigt, in auffallendem Licht ultramarinblau, in durchgehendem Licht bräunlich. Die Polarisation ist schwach, negativ, mit gerader Auslöschung. Die Verbindung kann aus heiſsem Wasser umkrystallisiert und verdünnte Lösungen können ohne Schaden bei Siedhitze konzentriert werden. Schneller kommt man durch Zufügen von Alkohol zum Ziel und erhält damit auch besser ausgebildete Krystalle, als mit Einengen bei höherer Temperatur. Durch Alkohol können stark verdünnte Lösungen zur Krystallisation gebracht werden und zwar in kurzer Zeit, wenn man nach dem Zusatz desselben einige Striche auf dem Glase macht. Die Krystalle fallen alsdann klein aus, aber doch vollkommen charakteristisch.

c. Silbernitrat bringt in einer Lösung von Glykokoll in Wasser keine Veränderung hervor. Vorsichtiger Zusatz von Ammoniak führt dann Krystallisation von Glykokollsilber herbei, welches durch Übermaſs von Ammoniak leicht gelöst wird und aus dieser Lösung schwer in gut ausgebildeten Krystallen wieder abzuscheiden ist.[1]) Das Glykokollsilber bildet stark lichtbrechende, farblose, monokline Prismen (100—150 μ) der Kombination $\infty P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot 0 P$, mäſsig stark polarisierend, optisch positiv, mit einem Auslöschungswinkel von 30°. Der spitze Winkel rautenförmiger Krystalle miſst 76°. Daneben finden sich spitzere linsenförmige Krystalle, oft zu Zwillingen verwachsen. Die Reaktion ist charakteristisch und bei richtiger Ausführung auch recht empfindlich, kann aber durch zu groſsen Zusatz von Ammoniak mislingen. Es empfiehlt sich, Räucherung mit Ammoniakdämpfen mittelst eines in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstäbchens anzuwenden, bis zum Auftreten von Trübung.

32. Betaïn (Trimethylglykokoll), $CH_2N(CH_3)_3CO_2$.

a. Bildet mit 1 Mol. H_2O groſse zerflieſsliche Krystalle, die bei

---

[1]) Durch Abdampfen, Wiederauflösen in wenig Wasser, Zufügen von Alkohol und Reiben des Glases. Die Krystalle sind klein und nur zum kleinsten Teil gut ausgebildet.

100° Wasser abgeben, bei weiterem Erhitzen unter Bräunung zersetzt werden. Bei dem Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge erfolgt ebenfalls Zersetzung, wobei stark alkalisch reagierende Dämpfe von Trimethylamin entweichen. Betaïn verbindet sich in ähnlicher Weise wie Glykokoll mit Basen und Säuren, zeigt aber dabei einen mehr basischen Charakter. Mit Kupfer bildet es eine leicht lösliche Verbindung, welche in grofsen hellblauen, rautenförmigen Tafeln krystallisiert. Spitzer Winkel 70°, Doppelbrechung schwach, negativ. Durch einen starken Zusatz von Alkohol Krystalle abzuscheiden, gelingt nur mit konzentrierten Lösungen.

b. Bessere Reaktionen sind mit dem Chlorhydrat des Betaïns zu erhalten. Platinchlorid bewirkt nur in sehr konzentrierten Lösungen Krystallbildung, fügt man aber daneben ein Übermafs von Natriumjodid zu, so erfolgt auch in ziemlich verdünnten Lösungen Trübung und nach kurzer Zeit, schneller nach gelindem Erwärmen, Krystallisation schwarzer Rechtecke und rechtwinkliger Kreuze (100—120 μ) von Betaïnjodoplatinat. Mit Übermafs von Base und Natriumjodid fallen aus heifser Lösung rote, rechtwinklige Täfelchen, auch wohl (am Rande des Tropfens) rote Prismen, letztere dichroïtisch, Axenfarbe schwarzgrün, Basisfarbe rot. Bei fortgesetztem Wachstum werden diese roten Krystalle schwarz, mit lebhaftem Kupferglanz in auffallendem Licht.

c. Goldchlorid giebt in Lösungen von Betaïnchlorhydrat eine empfindliche und zugleich charakteristische Reaktion. Zuerst tritt starke, gelbe Trübung auf, nach etwa einer Minute zeigen sich gelbe Kryställchen, mit deren Wachsen die Trübung abnimmt. Die Kryställchen des Chloroaurats sind citrongelbe, rechtwinklige Täfelchen (60 μ), die nach Form und optischem Verhalten zwischen gekreuzten Nikols für Würfel gelten könnten. An einzelnen Individuen erkennt man, dafs sie einem ungleichaxigen System angehören.

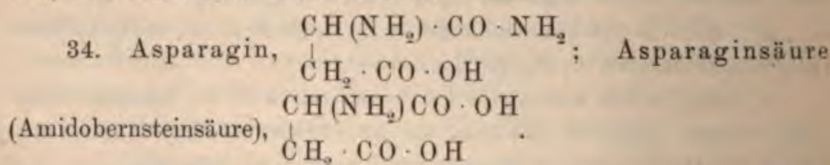
33. Alanin (Amidopropionsäure), $C_2H_4(NH_2)CO \cdot OH$. Leucin (Amidocapronsäure), $C_5H_{10}(NH_2)CO \cdot OH$.

a. Alanin löst sich in 5 T. Wasser, in 500 T. Alkohol. Man kann hiervon Gebrauch machen, um es in kleinen Krystallen abzuscheiden. Die Lösung in Wasser mufs soweit wie möglich eingeengt werden, weil man nicht in der Lage ist, durch wiederholte Zugaben von Alkohol die Fällung erzwingen zu können. Die Krystalle sind dicke Täfelchen, teils rechteckig, teils trapezförmig (200—400 μ),

mit starker positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung. **Alaninkupfer** löst sich leicht in Wasser und wird durch Alkohol nur aus konzentrierten Lösungen gefällt. Es bildet dabei sternförmige Gruppen dünner Stäbchen (150—200 μ), in derselben Weise wie das Glykokollkupfer, die zu blaſsblauen Polygonen auswachsen. Es fehlt an einer empfindlichen Reaktion auf Alanin.

b. **Leucin** bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die sich langsam in Wasser lösen (in 27 T. Wasser). In Alkohol ist es schwer löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es unzersetzt. Es löst sich leicht in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure. Durch Verdunsten ammoniakalischer Lösungen erhält man nicht leicht gute Krystallisation, ebenso führt Umkrystallisieren aus heiſsem Wasser nicht zu dem gewünschten Ziel. Zweckmäſsiger ist lokale Übersättigung saurer Lösungen mit Ammoniak. Das Leucin scheidet sich alsdann in Gestalt von rosettenförmigen Dendriten ab, in ähnlicher Weise, wie man es häufig an Benzoësäure sieht. Ähnliche Dendriten bilden sich bei dem Verdunsten ammoniakalischer Lösungen von Leucin, die mit Alkohol versetzt sind. Es gelingt nicht, Leucin aus gesättigter Lösung in Wasser durch Zufügen von Alkohol in Krystallen abzuscheiden.

c. Leucin bildet mit **Kupferhydroxyd** eine sehr schwerlösliche Verbindung. Mischt man Lösungen von Leucin und von Cuprisulfat und setzt Ammoniak in kleinen Anteilen zu, so scheidet sich Leucinkupfer in Gestalt mikroskopischer Sphäroide ab, die durch Umkrystallisieren aus heiſsem Wasser nicht verbessert werden. Vollkommenere Krystallgebilde entstehen, wenn man in eine schwach ammoniakalische Lösung von Leucin Körnchen von Cuprisulfat bringt, Sternchen von 60—100 μ, die sich allmählich zu rundlichen Scheibchen umwandeln. In durchgehendem Licht sind diese Gebilde bräunlich, in auffallendem Licht hellblau.



34. **Asparagin**, $\begin{array}{l} CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot OH \end{array}$; **Asparaginsäure** (Amidobernsteinsäure), $\begin{array}{l} CH(NH_2)CO\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot OH \end{array}$.

a. Asparagin krystallisiert in groſsen farblosen, rhombischen Prismen. Es löst sich in 56 T. Wasser von 10°, in viel weniger heiſsem Wasser, in Alkohol ist es schwer löslich und kann mittelst

desselben aus gesättigten Lösungen in kleinen, gut entwickelten Krystallen abgeschieden werden. Vorherrschend sind dicke, rautenförmige Täfelchen mit einem spitzen Winkel von 65°; aus Lösungen in heifsem Wasser krystallisieren aufserdem Sechsecke mit Winkeln von 115 und 122,5° und später, während des Verdunstens, viel gröfsere dünne Rauten, mit einem spitzen Winkel von 53°. Alle diese Krystallgebilde zeichnen sich durch schöne Polarisationsfarben aus. Sie sind optisch positiv, mit gerader Auslöschung für die gestreckten Sechsecke, makrodiagonaler für die Rauten.

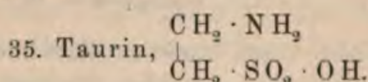
b. Für die Darstellung der Kupferverbindung des Asparagins, welche ebenso charakteristisch ist, wie das Glykokollkupfer, folge man der unter 31, b gegebenen Anweisung. Aus verdünnten Lösungen kann die Verbindung mit Hilfe von Alkohol abgeschieden werden. Man setze den Alkohol in kleinen Anteilen und nach jeweiligem Erwärmen zu, bis sich krystallinische Pünktchen und Flitterchen zeigen. Zwischen je zwei Zusätzen hat man etwa eine halbe Minute auf die Mischung und Krystallbildung zu warten. Man erhält auf diesem Wege sehr kleine Rauten und schiefwinklige Prismen (8 bis 10 μ), die jedoch unter 300 f. Vergröfserung durch ihre scharf ausgebildeten Umrisse und ihre lebhafte Polarisation genügend gekennzeichnet sind. Krystalle, die sich langsam in weniger verdünnten Lösungen gebildet haben, erreichen die zehnfache Gröfse (bis 150 μ) und erweisen sich als monokline Prismen mit sehr spitzer Pyramide. Sehr zahlreich sind Durchkreuzungszwillinge, die sich zu unvollkommenen Rechtecken mit einem Auslöschungswinkel von 35° entwickeln. Die Auslöschung der rautenförmigen und linsenförmigen Individuen ist diagonal, die Doppelbrechung stark, positiv. In durchgehendem Licht sind diese dünnen Kryställchen fast farblos, in auffallendem Licht, da wo sie gehäuft liegen, hellblau.



Fig. 52. Asparagin 40:1.
Fig. 52, b. Asparaginkupfer. 60:1.

c. Dampft man Asparagin mit konzentrierter Salzsäure ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fügt Platinichlorid zu, so erhält man reichliche Krystallisation von Ammoniumchloroplatinat. Weniger leicht ist die Asparaginsäure nachzuweisen, welche neben

Ammoniak aus der Spaltung des Asparagins hervorgegangen ist. Asparaginsäure bildet schwer lösliche, rhombische Prismen und eine Kupferverbindung, die zur Lösung 2870 T. kaltes Wasser erfordert, so dafs ihr Nachweis leicht zu sein scheint. Er ist unter allen Umständen zeitraubend, weil sowohl die freie Säure, als auch ihre Kupferverbindung langsam krystallisieren, und bei hastiger Arbeit kann Asparaginsäure sich der Wahrnehmung entziehen, weil sie von starken Säuren und Alkalien leicht gelöst wird und ammoniakalische Lösungen ihres Kupfersalzes stark eingeengt werden können, ohne Krystalle abzusetzen. Hat die Krystallbildung nach einiger Zeit begonnen, so schreitet sie schnell fort, geht aber nicht über Büschel und Garben dünner, bräunlich durchscheinender Nädelchen (20—30 μ) hinaus, den Pinseln und Garben von Antimonyloxalat ähnlich. In auffallendem Licht zeigt sich dasselbe Hellblau, wie an Krystallen von Asparaginkupfer, hie und da mit einem Stich ins Grüne. Saure Lösungen von Asparaginsäure kann man mit Ammoniumacetat, ammoniakalische mit Essigsäure abdampfen und auf dem amorph erscheinenden Rückstand einen kleinen Tropfen Wasser ausbreiten. Löst sich alles, so versuche man nach einigen Minuten Wartens, durch Zusatz von Alkohol die Bildung kleiner, unvollkommener Rauten und Stäbchen (40—50 μ) von Asparaginsäure zu erzwingen, gelingt auch dies nicht, so mufs man ein wenig Cuprisulfat zusetzen, mit Ammoniak räuchern bis zu beginnender Trübung und nun die recht träge Krystallisation des Kupfersalzes der Asparaginsäure abwarten. —



35. Taurin, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH. \end{array}$

Klare, monokline Prismen, in 15 T. kaltem Wasser löslich. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Nicht unzersetzt sublimierbar. Aus nicht allzuverdünnten Lösungen in Wasser fällt Alkohol Nadeln, die allmählich zu schiefwinkligen Prismen (200—300 μ) auswachsen, deren spitzer Winkel 60° mifst. Sie besitzen schwache, negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel, der je nach Lage der Krystalle von 0° bis 45° wechselt. Die leichte und recht vollkommene Krystallisation ist fast das einzige mikrochemische Kennzeichen für das Taurin, welches sich durch chemische Indifferenz auszeichnet. Weder mit Säuren, noch mit

Basen waren von demselben zuverlässige Reaktionen zu erhalten. Will man den Schwefel in der Substanz aufsuchen, so löse man dieselbe auf dem Platinspatel in verdünnter Natronlauge, dampfe nach Zusatz von ein wenig Kaliumnitrat ab und erhitze bis zu beginnendem Glühen. Der Rückstand wird in einem Tropfen Wasser gelöst und nach Übersättigung mit Essigsäure mittelst Calciumacetat geprüft (Mikr. An. 54, a).[1]

III. Aromatische Karbonsäuren.

1. Benzoesäure und Derivate derselben.

36. Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$.

a. Weiſse, blättrige oder nadelförmige Krystalle des monoklinen Systems, löslich in 476 T. Wasser von 10°, in 17 T. Wasser von 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, auch löslich in Chloroform und Benzen (Unterschied von Bernsteinsäure). Schmelzpunkt 121°, Siedepunkt 249°. Verdampft weit unter ihrem Siedepunkt und liefert ohne Schwierigkeit feinkrystallinische Beschläge. Dünne Beschläge von Benzoesäure sind körnig, dicke Beschläge zeigen auf körnigem Grunde zierliche Gruppen perlmutterglänzender Blättchen. Die Beschläge lösen sich in Chloroform und in Benzen. Aus Lösungen in Chloroform krystallisieren Ranken, aus Lösungen in Benzen moosähnliche Häufchen von Blättchen und Nadeln. Aus Lösungen in heiſsem Wasser können rautenförmige und rechtwinklige Blättchen ausfallen; vorwiegend kommen am Rande der Tropfen dendritische und fiederige Aggregate zum Vorschein.

b. Benzoesäure löst sich leicht in Natronlauge und auch in warmen Lösungen von Natriumkarbonat. Sie wird schon durch Essigsäure aus diesen Lösungen abgeschieden, in Gestalt zierlicher, farbloser, schwach polarisierender Fächer und Rosetten, die eine Gröſse von 3 mm erreichen können und in ihren Formen an Zweige

---

[1]) Um die Amidogruppe nachzuweisen, erhitzt man mit Natronlauge bis zur Schwärzung. Das entweichende Ammoniak wird in verdünnter Salzsäure festgelegt und als Ammoniumchloroplatinat (Mikr. An. 53, b) zu Gesicht gebracht.

von Thuja und Cypressen erinnern. Sie sind aus dünnen, oftmals gezackten, gefiederten und gekrümmten Blättchen zusammengesetzt; niemals erhält man kurze, dicke Prismen, wie von Bernsteinsäure. Man sorge bei diesem Versuch für genügende Konzentration, da Einengen nach dem Zusetzen von Säure weniger schöne randliche Krystallisation nach sich zieht.



Fig. 53. Benzoesäure.
a. Sublimat. b. aus alkal. Lösung mittelst Essigs. gefällt.
c. Silberbenzoat, aus ammoniak. Lösung. 40:1.

c. Die Benzoate von Barium und Calcium sind leicht löslich; auch nach Zusatz von Ammoniak und von Alkohol entsteht kein Niederschlag. Dagegen bringt Bleiacetat in verdünnten Lösungen von Natrium- oder Ammoniumbenzoat einen weifsen, pulverigen Niederschlag hervor. Bleibenzoat wird von Essigsäure und von Ammoniumacetat schnell gelöst; in amorphem Zustande löst es sich auch in einem Übermafs des Fällungsmittels und wird aus dieser Lösung durch Kochen in Gestalt kleiner Stäbchen (60 μ), schiefwinkliger Kreuze und unregelmäfsiger Sternchen (120 μ) abgeschieden. Man setze deshalb von vornherein ein Übermafs von Bleiacetat zu, wenn kein Niederschlag erfolgt, Natriumkarbonat bis zu leichter Trübung, und erhitze zum Kochen. Die Reaktion ist empfindlich und zuverlässig, sie macht Verwechselung mit Bernsteinsäure unmöglich.

d. Silberbenzoat kann je nach Umständen sehr verschiedenes Ansehen haben. Silbernitrat bringt in Lösungen von freier Benzoesäure keinen Niederschlag hervor. Setzt man Natriumacetat hinzu, so entstehen Häufchen und Büschel kurzer Nadeln, mit bräunlicher Farbe durchscheinend. Bringt man Silbernitrat mit einer Lösung von Ammoniumbenzoat oder schwach ammoniakalische Silberlösung mit freier Benzoesäure zusammen, so entsteht ein weifser Niederschlag und nach kurzer Zeit bilden sich Büschel von sehr dünnen und langen farblosen und schwach polarisierenden Blättchen (800—1000 μ), oft gebogen und gedreht, wie Blätter von Gräsern. Durch Erhitzen mit einer reichlichen Menge Wasser werden sie gelöst und erscheinen

wieder am Rande des Tropfens. Durch Ammoniak werden sie sogleich zum Verschwinden gebracht; wird aus einer solchen Lösung das Ammoniak durch Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers ausgetrieben, so erscheinen feine Fäden, welche durch zahlreiche Biegungen und Verschlingungen aufserordentlich zierliche und phantastische Zeichnungen bilden (Fig. 53, c). In dieser Weise ist die Reaktion sowohl löslichen Benzoaten wie freier Benzoesäure anzupassen. Man setzt zunächst Silbernitrat zu, und wenn keine Reaktion erfolgt, versucht man lokale Übersättigung mit Ammoniak. Man erhält dabei entweder die oben beschriebenen Grasblätter, oder, nach Erhitzen, die ebenso auffallenden und charakteristischen Arabesken.

37. Nitrobenzoesäure, $C_6H_4(NO_2)CO \cdot OH$.

a. Feinkrystallinisch, die Ortho- und Metaverbindung farblos, die Paraverbindung blafsgelb. Verhältnismäfsig leicht zu trennen, da alle drei gut krystallisieren und in Löslichkeit und Flüchtigkeit weit auseinander gehen. In den ersten Beschlägen kommen o- und m-Nitrobenzoesäure vor, im ersten Beschlage bei sorgfältiger Ausführung der Sublimation der gröfste Teil der m-Verbindung; der letzte Beschlag kann ausschliefslich aus p-Nitrobenzoesäure bestehen. Die o-Nitrobenzoesäure löst sich in 164 T. Wasser von 16°, die m-Verbindung erfordert 425 T. Wasser, die p-Verbindung ist noch weniger löslich. Hiervon ist für weitere Trennung Vorteil zu ziehen.

b. Erwärmt man einen der ersten Beschläge mit wenig Wasser bis zu unvollständiger Lösung, so krystallisiert die m-Nitrobenzoesäure sogleich, auf dem Fleck, wo sie gelöst wurde, in moosähnlichen Dendriten. Die leichter lösliche o-Verbindung kommt am Rande des Tropfens zur Krystallisation und bildet hier einen Saum von dicken Tafeln, nebst stark polarisierenden, schiefwinkligen Stäben und Spiefsen. Dasselbe Verfahren liefert mit den letzten Beschlägen einzelne Dendriten der m-Verbindung und eine reichliche Menge sehr dünner Stäbe und Nadeln (bis 2 mm lang), die ganz frei liegen (nicht am Rande angewachsen), teils einzeln, teils zu zweien und dreien gekreuzt. Sie gehören der p-Nitrobenzoesäure an.

Amidobenzoesäure, $C_6H_4(NH_2)CO \cdot OH$.

38. o-Amidobenzoesäure (Anthranilsäure).

a. Lange prismatische Krystalle, in reinem Zustande farblos, meistens gelblich gefärbt. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in

heifsem Wasser und in Alkohol. Schmilzt bei 145°, wird durch stärkeres Erhitzen in Anilin und Kohlendioxyd gespalten. Kleine Quantitäten können mit einiger Vorsicht fast ohne Zersetzung sublimiert werden. Die Beschläge zeigen sternförmig gruppierte Krystallblättchen auf pulverigem Grunde. Anhauchen macht sie durchweg krystallinisch und durch Erwärmen mit einem zu vollständiger Lösung nicht ausreichenden Tropfen Wasser erhält man Spiefse, die zu schiefwinkligen Leisten auswachsen, auch rundum ausgebildete, getreckte Sechsecke mit zwei Winkeln von 90°, die bisweilen aus kurzen Täfelchen derselben Art aufgebaut sind und dann abnormale Spiegelungs- und Polarisationserscheinungen zeigen können. Die Auslöschungswinkel wechseln von 0° bis 30°.



Fig. 54, a. Anthranilsäure, umkrystallisiertes Sublimat.
Fig. 54, s. Silbersalz d. Anthranilsäure. 40:1.

b. Weit besser ist Anthranilsäure durch ihre Verbindungen mit Silber und Kupfer gekennzeichnet. In Lösungen der freien Säure bringt Silbernitrat eine schwache Trübung und nach einiger Zeit stark polarisierende Krystalldrusen hervor. Bringt man ein in Ammoniakflüssigkeit getauchtes Glasstäbchen über die Probe, so entsteht augenblicklich starke Trübung und in sehr kurzer Zeit ist der Tropfen von sternförmigen Gruppen dünner, gegabelter Blättchen (bis 400 μ) erfüllt, deren Formen an Astern und Chrysanthemumblumen erinnern. Die Blättchen polarisieren stark, mit gerader Auslöschung. Mit Übermafs von Ammoniak fallen diese Gebilde dünner und mehr dendritisch aus (bis 700 μ), mit rechtwinkliger Verästelung.

c. Anthranilsäure zersetzt Cuprinitrat und sogar Cuprisulfat. Durch Cupriacetat wird Anthranilsäure augenblicklich ausgefällt und auch mit dem Nitrat ist die Fällung nach kurzer Zeit fast vollständig. Die Cupriverbindung der Anthranilsäure krystallisiert in rhombischen pseudohexagonalen Blättchen (30—40 μ), die in durchgehendem Licht farblos erscheinen. Sie polarisieren trotz ihrer Kleinheit recht stark. In Wasser sind sie fast unlöslich, in warmer, verdünnter Ammoniakflüssigkeit schwer löslich und kommen am Rande des Tropfens wieder zum Vorschein.

d. Anthranilsäure geht auch mit stärkeren Säuren Verbindungen ein. Von diesen ist hier die Verbindung mit Schwefelsäure zu erwähnen. Sie krystallisiert in schönen, farblosen, rhombischen Prismen und Tafeln (150—200 μ), mit Winkeln von 60° und 120°, die sich durch lebhafte Polarisationsfarben auszeichnen. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich, besitzt aber so grofse Krystallisationsfähigkeit, dafs durch Einengen und Zerstören der Randkrusten auch aus recht verdünnten Lösungen noch gute Krystalle zu gewinnen sind. Durch Zufügen von Silbernitrat und Ammoniak kann man von dieser Reaktion auf die unter b beschriebene übergehen.

39. m- und p-Amidobenzoesäure.

a. Beide Säuren sind feinkrystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt für m-Amidobenzoesäure bei 173°, für p-Amidobenzoesäure bei 240°. Dem entsprechend sublimieren sie weniger leicht, als Anthranilsäure. Beschläge von m-Amidobenzoesäure zeigen Sterne kleiner Nadeln auf pulverigem Grunde. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser erhält man kurze, krumme Spiefse, wie Grasblättchen aussehend, und kleine Prismen. Beschläge von p-Amidobenzoesäure sind mehr grofskrystallinisch, nach Art von Eisblumen gestaltet. Anhauchen befördert die Krystallisation. Durch Umkrystallisieren entstehen lange Spiefse, mit starker Polarisation und Auslöschungswinkeln bis 36°.

b. Silbernitrat bringt in Lösungen von freier m-Amidobenzoesäure schwache Trübung und nach geraumer Zeit schiefwinklige Prismen hervor. Räuchern mit Ammoniak verstärkt die Trübung und läfst Drusen kleiner, meist keilförmig ausgebildeter, schiefwinkliger Prismen entstehen (150—200 μ). Dieselben polarisieren sehr stark, mit einem Auslöschungswinkel von 30°. — Cuprinitrat bringt in Lösungen freier m-Amidobenzoesäure sogleich starke Trübung hervor, in welcher sich hellgrüne Körner und sehr kleine Stäbchen (20—30 μ) bilden. Erwärmt man, so entstehen am Rande des Probetropfens moosähnliche grüne Dendriten. p-Amidobenzoesäure giebt mit Kupfer und Silber ziemlich leicht lösliche, in prismatischen Formen krystallisierende Verbindungen, die nicht zur Kennzeichnung der Säure geeignet sind.


Fig. 55. Silbersalz der m-Amidobenzoesäure. 40:1.

c. Mit Schwefelsäure bildet m-Amidobenzoesäure schmale, an

den Enden abgerundete Leisten und lange Nadeln, welche in ähnlicher Weise, wie Gipskrystalle aus sauren Lösungen, den Probetropfen nach allen Richtungen durchsetzen und ein recht charakteristisches Bild gewähren. Schwefelsäure giebt mit m-Amidobenzoesäure eine empfindlichere Reaktion, als mit Anthranilsäure. Von p-Amidobenzoesäure erhält man eine leichter lösliche Verbindung, welche schwierig zu krummstrahligen Sternen krystallisiert, von ähnlichem Ansehen, wie Krystalldrusen von anthranilsaurem Silber.

40. Trennung der Amidobenzoesäuren.

a. Liegt eine Mischung der Ammoniumsalze vor, so kann durch Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit kaltem Wasser ein grofser Teil der Anthranilsäure in krystallisiertem Zustande abgeschieden und an dem Verhalten zu Silber- und Kupferlösungen (38, b, c) erkannt werden.

b. Die freien Säuren (Ammoniumsalze nach Abdampfen mit Essigsäure) unterwirft man fraktionierter Sublimation. Der erste Beschlag enthält den gröfsten Teil der anwesenden Anthranilsäure: weiterhin wird m-Amidobenzoesäure vorherrschend und in dem letzten Beschlage ist die p-Verbindung angehäuft, für welche es an guten Reaktionen fehlt. Anthranilsäure und m-Amidobenzoesäure können nebeneinander mittelst Cuprinitrat nachgewiesen werden. Man löse den Beschlag durch Erwärmen in einem Tropfen Wasser, bringe ein Tröpfchen einer konzentrierten Lösung von Cuprinitrat hinzu und erwärme bis zu beginnendem Sieden. Die farblosen Scheibchen der o-Verbindung sind in der Mitte des Probetropfens angehäuft, die hellgrünen, moosähnlichen Dendriten des Kupfersalzes der m-Amidobenzoesäure kommen später zum Absatz, sie finden sich am Saume des Probetropfens.

41. Ortho-Sulfaminbenzoesäureanhydrid (o-Benzoesäuresulfimid, Saccharin), $C_6H_4 < {CO \atop SO_2} > NH$.

a. Weifses, krystallinisches Pulver, in 1000 T. kaltem, in 100 T. kochendem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther, noch weniger in Chloroform und in Benzen, von intensiv süfsem Geschmack. Sublimiert langsam, ohne dabei zu schmelzen. Ein kleiner Teil wird während der Sublimation zersetzt und hinterläfst einen bräunlichen Rückstand. Die Beschläge zeigen sternförmige Krystallhäufchen auf körnigem Grunde. Kaltes Wasser verändert

nichts, Alkohol löst und bewirkt verworrene Krystallisation. Erwärmen mit einem Tröpfchen Wasser löst ebenfalls, und wenn ein Teil des Beschlages ungelöst blieb, erfolgt während des Erkaltens schöne und charakteristische Krystallisation. Neben zahlreichen Sternen, die aus lanzettförmigen, schiefwinklig auswachsenden Blättchen gebildet sind, treten farblose, klare Parallelogramme (120—200 μ) mit spitzem Winkel von 70° auf, welche recht stark, mit sehr reinen lebhaften Farben polarisieren. Doppelbrechung negativ, Auslöschung sehr scharf, ihre Richtung macht mit den längsten Kanten der Krystalle einen Winkel von 15°.



Fig. 56. Saccharin. Umkrystallisiertes Sublimat. 40 : 1.

b. Saccharin wird von heifsem Wasser langsam gelöst. Bei dem Erkalten krystallisieren blättrige Sternchen, aber nur ausnahmsweise die soeben beschriebenen, parallelogrammatischen Täfelchen. Es löst sich leicht in Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung ist klar und farblos, von intensiv süfsem Geschmack. Durch wiederholtes Abdampfen entsteht eine weniger lösliche Verbindung, welche in undeutlich begrenzten Blättchen krystallisiert. Salzsäure bewirkt in einigermafsen konzentrierten Lösungen feinflockige Trübung, in welcher Sternchen entstehen, wie sie unter a beschrieben sind. Die Flüssigkeit befindet sich im Zustande der Übersättigung; durch Umrühren und Reiben des Glases kann schnelle Krystallbildung herbeigeführt werden, die indessen gewöhnlich nicht zu charakteristischen Formen führt.

c. Mit Lösungen von Metallsalzen wurde keine charakteristische Reaktion erhalten, Ätzkalk bringt Saccharin schnell in Lösung, ebenso sind das Bariumsalz und das Bleisalz wasserlöslich. Silbernitrat bringt in Lösungen des Ammoniumsalzes einen starken, weifsen Niederschlag hervor, in welchem undurchsichtige Sternchen entstehen.

d. Durch Erhitzen mit Alkalien wird Saccharin zersetzt. Dampft man mit Natronlauge ab und erhitzt den Rückstand bis zu gelbbrauner Färbung, so entweicht Ammoniak, welches in verdünnter Salzsäure festgelegt und als Ammoniumchloroplatinat nachgewiesen werden kann. Wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure übersättigt, so erhält man durch Abdampfen und weiteres Erhitzen ein Sublimat von Benzoesäure, durch Umkrystallisieren aus

heifsem Wasser und durch Darstellung des Silbersalzes (36, d) nachzuweisen. In dem Rückstand von dieser Sublimation ist neben viel Natriumchlorid eine kleine Quantität Natriumsulfat enthalten, zu wenig für den Nachweis mit Calciumsalzen. Man prüfe mit Benzidinchlorhydrat, oder nach Ansäuern mit Salzsäure mit Bleiacetat (Mikr. An. 54, c).

e. Aus Mischungen mit Zucker und Pflanzensäuren kann Saccharin durch Schütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther, Chloroform oder Benzen ausgezogen werden. Bei Anwendung von Benzen ist Erwärmen auf 50° zu empfehlen. Äther lasse man in einem Uhrgläschen verdunsten, Chloroform und Benzen setze man tropfenweise auf denselben Fleck eines Objektträgers. Das Saccharin bleibt in kurzen Nadeln und Fäden (50—100 μ) zurück, die bei Anwendung von Benzen besonders dünn ausfallen. Umkrystallisieren aus Wasser ist für sehr kleine Mengen nicht anzuraten. Man kann hier die von Börnstein angegebene Reaktion anwenden. Durch Erwärmen mit ein wenig Resorcinol und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhält man, unter Entweichen von Schwefeldioxyd, eine grüne Masse, die sich in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe und grüner Fluorescenz löst. Die Reaktion ist empfindlich, kommt aber auch der o-Sulfobenzoesäure zu. —

42. Hippursäure, $CH_2<^{NH\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO\cdot OH}$

a. Farblose rhombische Prismen, löslich in 600 T. kaltem, in viel weniger heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 188,5°. Bei weiterem Erhitzen erfolgt Zersetzung, wobei Blausäure entweicht und ein Sublimat von Benzoesäure mit Tröpfchen von Benzonitril gebildet wird. Bei den kleinen Substanzmengen, die für mikrochemische Sublimation verwendet werden, läfst sich diese Zersetzung grofsenteils vermeiden, wenn nur für schnelle Verdichtung der Dämpfe gesorgt wird. Die Beschläge zeigen alsdann nach Befeuchtung durch Anhauchen schöne, strahlige Krystallisation, an Eisblumen erinnernd, und liefern nach dem Erwärmen mit einem Tropfen Wasser charakteristische Krystalle von Hippursäure. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Hippursäure in Benzoesäure und Glykokoll gespalten, indessen geht diese Spaltung so langsam vor sich, dafs davon für mikrochemische Reaktionen kein Nutzen zu ziehen ist.

b. In Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und in verdünnter Ammoniakflüssigkeit löst Hippursäure sich leicht und wird aus diesen Lösungen durch starke Säuren in Krystallen abgeschieden. Aus verdünnten Lösungen erhält man einzelne, vollkommen ausgebildete Krystalle, aus konzentrierten Lösungen schiefwinklige Gitter. Lösungen von Ammoniumhippurat lassen bei dem Einengen Ammoniak abdunsten. Zweimaliges Abdampfen ist ausreichend, um den gröſsten Teil der Hippursäure in Freiheit zu setzen, welche alsdann durch Erwärmen mit Wasser zum Krystallisieren zu bringen ist. Die Krystalle sind sehr sauber ausgebildet. Vollständig entwickelte Prismen mit Doma sind selten, am häufigsten kommen trapezförmige Leisten vor, mit spitzem Winkel von 57°, sehr starker negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Die Länge der Krystalle ist sehr wechselnd. Zerdrückt man einen Krystall in einer übersättigten Lösung, so fällt eine Unzahl kleiner Stäbchen von 40—60 μ aus, während langsam gebildete Krystalle mehr als die zehnfache Länge erreichen.



Fig. 57. Hippursäure, durch HCl aus alkal. Lösung abgeschieden. 40 : 1.

c. Das Calcium- und Bariumsalz ist leicht löslich, das Bleisalz schwer löslich. In schwach alkalischen Lösungen von Hippursäure bringt Bleiacetat einen flockigen Niederschlag hervor und die Krystallbildung kann ausbleiben. In schwach sauren Lösungen läſst es Büschel dünner Nadeln (300—400 μ) entstehen. Aus heiſsen Lösungen scheiden sich am Rande Tröpfchen ab, welche sich nach einiger Zeit zu Büscheln von dünnen Nadeln umbilden. Die Unsicherheit der Krystallisation läſst diese Reaktion hinter der vorher beschriebenen und der nächstfolgenden zurückstehen.

d. Silbernitrat bringt in Lösungen freier Hippursäure keine Veränderung hervor. Lokale Übersättigung durch ein Tröpfchen Ammoniakflüssigkeit läſst Nadeln und Fäden von Silberhippurat entstehen, welche zu sehr auffallenden und charakteristischen Gebilden gruppiert sind. In einem Übermaſs von Ammoniak verschwinden sie, kommen aber bei dem Abdunsten des Lösungsmittels am Rande der Probe in ebenso charakteristischer Gestalt wieder zum Vorschein. Von ähnlichen Gebilden des Silberbenzoats unterscheiden

sie sich durch die Abwesenheit blattähnlicher Formen und durch die Büschel dünner gebogener Fäden, welche nach Art der Blütenrispen von Gräsern aus den Verzweigungsstellen hervorwachsen. Für stark verdünnte Lösungen und als Ergänzung von b ist diese schöne und zuverlässige Reaktion sehr zu empfehlen.



Fig. 58. Silberhippurat. 40:1.

e. Um Hippursäure von Benzoesäure und Salicylsäure zu trennen, kann man die Zersetzung des Ammoniumhippurats durch Abdampfen (b) benutzen. Nach zweimaligem Abdampfen läfst man aus heifsem Wasser krystallisieren. Es schiefsen charakteristische Prismen von Hippursäure an, weit später setzen sich auf ihnen und am Rande des Tropfens einzelne Dendriten von Benzoesäure fest, welche die Verästelung von Thujazweigen nachahmen. Salicylsäure bleibt vollständig in Lösung. Ist die Krystallisation der Hippursäure träge, was unter diesen Umständen öfter vorkommt, so kann durch Zerreiben der vereinzelten, am Rande angesetzten Prismen schnelle Krystallbildung herbeigeführt werden.

2. Oxysäuren.

43. Salicylsäure (o-Oxybenzoesäure), $C_6H_4 \cdot OH \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblose Nadeln des monoklinen Systems, in 526 T. Wasser von 10°, in 12,6 T. Wasser von 100° löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Schmelzpunkt 155°. Langsam erhitzt sublimiert die Salicylsäure ohne Zersetzung, bei schnellem Erhitzen zerfällt ein Teil derselben in Phenol und Kohlendioxyd. An den Rändern zeigen die Beschläge ein unregelmäfsiges Maschenwerk von geraden und krummen Fäden (Fig. 59, a), an den dickeren Stellen kommen frei abstehende, spitzige Nadeln hinzu, die mehrere Millimeter lang werden können. Körnige Beschläge kommen nicht vor.

b. Natronlauge und Ammoniak lösen Salicylsäure leicht, aus diesen Lösungen wird sie durch Essigsäure langsam abgeschieden. Sie krystallisiert alsdann in kurzen Prismen (200—300 μ), teils

rechtwinklig und dann an den Enden trübe, teils klar mit einer unter 60° angesetzten schiefen Endfläche. Die Krystalle polarisieren sehr stark, mit einem Auslöschungswinkel von 45°. Salzsäure fällt aus einigermafsen konzentrierten Lösungen von Natriumsalicylat dünne Nadeln mit einem Auslöschungswinkel von 0°. Sehr bald stellen sich dicke rechtwinklige Prismen mit schiefer Auslöschung ein und nehmen an Zahl zu, indem die Nadeln allmählich verschwinden. Wird die abgeschiedene Salicylsäure in heifsem Wasser gelöst, so krystallisieren während des Erkaltens dicke Prismen, wie bei der Fällung mit Essigsäure, dann fallen plötzlich in der Mitte des Tropfens dicht gedrängte Nadeln aus. Nach etwa zwei Minuten bemerkt man in dem Gewirr von Nadeln dicke Prismen und nun entsteht darin eine Bewegung, durch Auflösung eines Teils der Nadeln und Umbildung der übrigen hervorgerufen. In der Regel entstehen an den letzteren zackige Auswüchse, die sich zu kurzen, unter schiefem Winkel aus der Nadel hervorstehenden Prismen ausbilden, während gleichzeitig die Polarisation an Stärke zunimmt und statt der geraden Auslöschung einen Auslöschungswinkel von 45° zeigt.

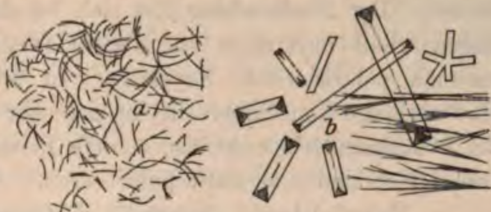
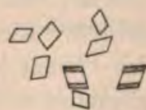


Fig. 59, a. Salicylsäure, dünnes Sublimat. 20:1.
Fig. 59, b. Salicylsäure, aus alkal. Lösung mittelst Salzsäure abgeschieden. 40:1.

c. Gegen Barium- und Calciumsalze verhalten lösliche Salicylate sich wie die Benzoate (36, c). Auch in dem Verhalten zu Bleiacetat besteht viele Übereinstimmung. Bleisalicylat löst sich etwas leichter in einem Übermafs des Fällungsmittels als Bleibenzoat und wird weniger leicht durch Kochen der Lösung abgeschieden. Die Krystalle erinnern in Form und Gröfse an rautenförmige Täfelchen von Bleisuccinat (20, c; Fig. 40). Es sind kurze schiefwinklige Prismen (30—40 μ), mit einem spitzen Winkel von 70°, ziemlich starker Polarisation nnd schiefer Auslöschung, deren Richtung mit den längsten Seiten der Rhomboide einen Winkel von 42°, mit der langen Diagonale einen Winkel von etwa 20° macht.


Fig. 60. Bleisalicylat. 60:1.

d. Silbernitrat bringt in Lösungen von Natriumsalicylat einen starken weifsen Niederschlag hervor, welcher nach einer halben

Minute ein krystallinisches Ansehen annimmt. Aus stark verdünnten Lösungen fallen Nädelchen und schlecht begrenzte Blättchen (30 bis 40 μ), die unter besonders günstigen Umständen zu kleinen Kreuzen werden. Der Niederschlag löst sich bei dem Erhitzen der Probe, indessen erhält man auch auf diesem Wege nur unvollkommene und schwach polarisierende Krystalle. In verdünntem Ammoniak lösen Niederschläge von Silbersalicylat sich sehr leicht; bei dem Verdunsten des Lösungsmittels entstehen schiefe Prismen (60 μ), die recht gut ausgebildet sind und stark polarisieren.

e. Ferrichlorid bringt in Lösungen von Salicylaten keinen Niederschlag hervor (Unterschied von Bernsteinsäure und Benzoesäure). Ist keine freie Säure zugegen, so tritt eine schöne violette Färbung auf, die unter schwacher Vergröfserung in verdünnten Lösungen recht gut sichtbar zu machen ist. Da die Reaktion durch Alkalien und alkalisch reagierende Salze ebensowohl wie durch Säuren verhindert wird, thut man am besten, die Probe mit Ammoniak schwach alkalisch zu machen, das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen auszutreiben und nun ein Tröpfchen einer ziemlich konzentrierten, möglichst neutralen Lösung von Ferrichlorid zuzusetzen. In einem kleinen Abstande von diesem Tröpfchen erscheint dann ein violetter Ring um denselben. Phenol zeigt gegen Ferrichlorid ähnliches Verhalten, jedoch ist die Färbung schwächer und mehr blau als violett. —

44. Unterscheidung von Salicylsäure und Phenol. Salol und Betol.

a. Gegen Brom zeigt Salicylsäure ähnliches Verhalten wie Phenol (Heft I, 12, a). Zur Unterscheidung erwärme man die bromierte Probe mit Wasser. Hierbei schmilzt Tribromphenol, während Mono- und Dibromsalicylsäure sich lösen, ohne vorher zu schmelzen und am Rande des Tropfens in kurzen, gegabelten Prismen krystallisieren. Ein Übermafs von Brom ist zu vermeiden, weil hierdurch das Phenol in eine gelbe, schwer schmelzliche Verbindung (Tribromphenolbrom, Schmelzp. 118°) übergeführt werden würde.

b. Gegen p-Diazobenzensulfonsäure reagiert Salicylsäure in ähnlicher Weise wie Phenol, dagegen nicht gegen Diazobenzenchlorid. Am besten gelingt der Versuch mit Diazo-β-Naphtalenchlorid, womit Phenol intensiv orangerote Flocken giebt, ohne dafs man auszusalzen braucht.

c. Bei der Indophenolprobe mit Dimethyl-p-Phenylendiamin

und Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung giebt Salicylsäure eine rotviolette Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit entfärbt, unter Bildung von schwarzblauen Flocken, welche leicht durch Schwefelsäure zersetzt werden.

d. Nitrosalicylsäure ist von Trinitrophenol zu unterscheiden 1) durch die Tafelform der Krystalle der freien Säure; 2) durch Form und Farbe der kurzen blaſsgelben Prismen ihres Ammonium- und Thallosalzes; 3) durch blutrote Färbung mit einer Lösung von Ferrichlorid und fast schwarze Sternchen und Büschel dünner Nadeln nach Neutralisierung der roten Flüssigkeit.

e. Salol und Betol (Salicylsäurerester von Phenol und β-Naphtol) werden durch Erwärmen mit Natronlauge leicht zersetzt. Scheidet Ammoniumkarbonat aus der alkalischen Lösung webschifförmige Blättchen von β-Naphtol ab (Heft I, 17, a), so liegt Betol vor. Zeigen sich Tröpfchen oder bleibt die Flüssigkeit klar, so ist auf Salol zu schlieſsen, man geht zu Destillation mit Wasser über, um im Destillat das Phenol, im Rückstand die Salicylsäure zu suchen, oder man sammelt das Phenol durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzen. Es kann als Azoxyverbindung oder mittelt Nitrosodimethylanilin nachgewiesen werden (Heft I, 12, b, c). Die Salicylsäure versucht man mittelst Salpetersäure abzuscheiden, gelingt dies nicht, so fällt man sie als Bleisalicylat. —

45. Tyrosin (Paraoxyphenyl-Amidopropionsäure), $C_8H_{11}NO_3$.

a. Farblose, seidenglänzende Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leichter löslich in heiſsem Wasser, unlöslich in Äther. Nach dem Kochen mit Wasser, wobei es sich träge löst, krystallisiert es am Rande des Probetropfens in Büscheln dünner Nadeln. Bei dem Erhitzen schmilzt es nicht; bei 290° tritt Zersetzung ein, es bildet sich ein körniger, am Rande bisweilen krystallinischer Beschlag, der auch in heiſsem Wasser schwerlöslich ist, und es bleibt ein geringer kohliger Rückstand.

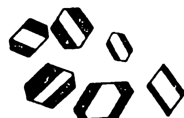
b. Tyrosin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge; aus der ersteren Lösung kann es durch lokale Übersättigung mit Ammoniak, aus der letzteren mittelst Essigsäure in Garben dünner Nadeln (200—300 μ) abgeschieden werden, welche bräunlich durchscheinend sind. Das Chloroplatinat und das Chloromercurat ist leicht löslich, die Verbindungen mit Silber und Kupfer sind sehr feinkrystallinisch, für die Erkennung des Tyrosins ohne

Wert. Weniger leicht als in Natronlauge löst Tyrosin sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Aus dieser Lösung krystallisiert es bei dem Verdunsten des Lösungsmittels in gut ausgebildeten Nadeln von 300—500 μ, welche schwache positive Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigen.

c. Dampft man eine Lösung von Tyrosin in konzentrierter Natronlauge ab, so entweicht Ammoniak, welches in verdünnter Salzsäure aufgefangen und mittelst Platinichlorid nachgewiesen werden kann. Wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so kann durch Erwärmen Essigsäure verflüchtigt, in einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat aufgefangen und mittelst Uranylnitrat und Ameisensäure nachgewiesen werden. Bei fortgesetztem Erhitzen des Rückstandes wird ein Beschlag von Paraoxybenzoesäure erhalten, ein Netzwerk von farblosen Stäbchen, welche dicker und leichter löslich sind, als die farblosen Fäden ähnlich gebauter Beschläge von Salicylsäure. Die Versuchsreihe ist mit 3 mgr Tyrosin ohne Schwierigkeit durchzuführen, sie kannn dienen, die Anwesenheit von Tyrosin neben Leucin festzustellen.

46. Protokatechusäure (o-Dioxybenzoesäure), $C_6H_3(OH)_2 CO \cdot OH$.

a. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, oft durch Berührung mit ammoniakhaltiger Luft gelblich gefärbt. Löslich in 55 T. Wasser von 14°, leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Äther. Schmelzpunkt 199°. Sublimiert bei mikrochemischen Versuchen grofsenteils unzersetzt, in höherer Temperatur zerfällt sie in Katechol und Kohlendioxyd. Beschläge von Protokatechusäure zeigen kurze Stäbchen auf pulverigem Grunde; durch Erwärmen mit einem Tröpfchen Wasser sind sie leicht zum Krystallisieren zu bringen.


Fig. 61. Protokatechusäure, aus alkal. Lös. gefällt. 60 : 1.

b. Protokatechusäure löst sich leicht in Ammoniakflüssigkeit und in verdünnter Natronlauge. Lösungen, die freies Alkali enthalten, färben sich bei Zutritt der Luft braun. Salzsäure scheidet die Protokatechusäure aus diesen Lösungen, wenn dieselben nicht zu sehr verdünnt sind, in Gestalt von Nadeln ab. Später entstehen breitere, schiefwinklige Prismen und rhomboidale Tafeln (150—200 μ), mit einem spitzen Winkel von 70°, starker negativer Doppelbrechung und einem Auslöschungswinkel von 37°. Die Säure besitzt beträchtliches

Krystallisationsvermögen, so daſs es recht wohl thunlich ist, durch Einengen verdünnter Lösungen brauchbare Krystalle darzustellen. wenn man nur darauf bedacht ist, Randkrusten stetig zu zerstören und in Lösung zu bringen. Die Krystalle sind durch saubere Ausbildung der kurzen breiten Prismen, durch starke Polarisation und ungewöhnlich groſsen Auslöschungswinkel recht gut gekennzeichnet.

c. Mit Metallsalzen wurden keine charakteristischen Niederschläge erhalten. Die Verbindungen der Protokatechusäure mit Calcium und Barium sind leicht löslich, das Bleisalz ist anfangs flockig, nach kurzer Zeit wird es pulverig. Es löst sich leicht in verdünnter Essigsäure, diese Lösung kann gekocht und bis zum Eintrocknen abgedampft werden, ohne dabei Krystalle oder einen Niederschlag abzuscheiden. Silbernitrat bringt Büschel weiſser Nadeln hervor, gelindes Erwärmen bewirkt Reduktion zu metallischem Silber (schwarzbraun).

d. Eisensalze der Protokatechusäure geben stark gefärbte Lösungen, welche zur Erkennung der Säure dienen können. Lösungen von Alkalisalzen der Protokatechusäure werden durch Ferrochlorid und Ferrosulfat violett gefärbt. Ferrichlorid färbt Lösungen von Protokatechusäure in Wasser dunkelgrün. Auf Zusatz von Natriumacetat geht die grüne Farbe in violett, auf Zusatz von Natriumkarbonat oder Ätzkalk in blau oder hellrot über, je nach der Menge von Alkali. Für mikrochemische Anwendung der sehr charakteristischen Reaktion ist sparsamer Zusatz von Ferrichlorid und zum Hervorbringen der Farbenänderung Ätzkalk anzuraten, wovon ebenfalls recht wenig — einige Stäubchen — zugesetzt wird. Man tauche einen trockenen Platindraht in pulverförmiges Calciumkarbonat, glühe die daran haftenden Stäubchen über einer kleinen Gasflamme und berühre damit die durch Ferrichlorid grün gefärbte Probe. Wenn die grüne Färbung kaum sichtbar ist, so entsteht doch um jedes Körnchen Kalk ein deutlicher roter Fleck und weiterhin ein blauer Ring. Durch den Gegensatz zum Rot kommt jetzt auch das Grün besser zur Wahrnehmung.

e. Will man Protokatechusäure möglichst vollständig in Katechol überführen, so dampfe man mit verdünnter Natronlauge ab und unterwerfe den Rückstand der Sublimation. Zu weiterer Prüfung des Sublimats sind die Reaktionen mit Ferrichlorid und mit Benzochinon (Heft I, 16, e) zu empfehlen. Mit Ferrichlorid erhält man

ähnliche Färbungen, wie in Proben von Protokatechusäure, mit Benzochinon braune, stark dichroitische Prismen.

47. Gallussäure (Trioxybenzoesäure), $C_6H_2(OH)_3CO \cdot OH$.

a. Dünne farblose Prismen, löslich in 100 T. kaltem, in 3 T siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther (in 40 T.). Der Schmelzpunkt liegt bei 220°, jedoch beginnt schon unterhalb dieser Temperatur Verflüchtigung der Substanz und Spaltung in Pyrogallol und Kohlendioxyd. Gewöhnlich bleibt ein schwarzer Rückstand, hauptsächlich aus Metagallussäure bestehend. Bei mikrochemischer Sublimation verflüchtigt sich ein Teil der Gallussäure ohne Zersetzung; oft findet sich in den Beschlägen nur ein kleiner Anteil von Pyrogallol.

b. Die Gallate der Alkalimetalle und des Ammoniums sind leicht löslich. In alkalisch reagierenden Lösungen färben sie sich durch Oxydation gelb oder braun und lassen bei Zusatz starker Säuren schwärzliche Flocken fallen. Verdünnte Lösungen können nach Zusatz von Essigsäure lange in übersättigtem Zustande bleiben. Reiben oder Zerdrücken eines Kryställchens führt dann schnelle Krystallisation von Nadeln herbei, welche langsam wachsen und eine Länge von 500 μ erreichen können. Sie polarisieren sehr stark, mit gerader Auslöschung. Mit Salzsäure pflegt die Krystallbildung schneller einzutreten; die Nadeln sind dann oft zu unregelmäfsigen Sternen gruppiert. Durch Einengen auf dem Wasserbade erhält man fast stets übersättigte Lösungen, welche auch bei weit getriebener Konzentration lange in diesem Zustande verharren können.

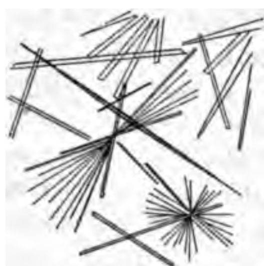


Fig. 62. Gallussäure, durch Essigsäure gefällt. 60 : 1.

c. Ätzkalk bringt in einer Lösung von Gallussäure in Wasser einen weifsen Niederschlag hervor, welcher an der Luft blau wird.[1] Silbernitrat bringt nicht sogleich Veränderung hervor; nach kurzer Zeit entsteht eine schwärzliche Trübung von metallischem Silber. Aus Lösungen, welchen man einen starken Zusatz von Essigsäure gegeben hat, kann durch Natriumacetat Silbergallat in Büscheln farbloser seidenglänzender Nädelchen abgeschieden werden, welche

[1]) In Lösungen von Pyrogallol purpurrote Färbung, schnell in Braun übergehend.

nach kurzer Zeit braun und schwarz werden. Bleiacetat bringt in einer Lösung von Gallussäure keine Veränderung hervor; in einer Lösung von Ammoniumgallat entsteht ein flockiger, am Rande feinkörnig werdender Niederschlag. Derselbe löst sich in verdünnter Essigsäure, besonders schnell bei einer Temperatur von 40—50°. Fährt man mit Erwärmen fort, so bilden sich gröfsere Körnchen am Rande des Tropfens und bei Siedhitze entsteht ein starker Niederschlag von gelben Kügelchen (40—60 μ), welche keine Neigung zum Krystallisieren zeigen. Bleigallat bildet mit mehreren anderen Gallaten krystallinische Doppelsalze. Setzt man der Lösung von Bleiacetat in verdünnter Essigsäure Bariumacetat zu, so entstehen bei dem Aufkochen neben den gelben Kügelchen farblose Stäbchen von 20 μ, mit Calciumacetat Stäbchen von 15 μ. Zinkacetat bringt unter denselben Umständen farblose Nadeln und schiefwinklige Kreuze von 30—40 μ hervor, und die gelben Kügelchen von Bleigallat werden durch Umhüllung mit derartigen Nadeln zu faserigen Sphäroliten von 100 μ umgebildet. Ähnlich verhalten sich Magnesium- und Cadmiumacetat. Tannin stört die Reaktion nicht, so lange es nicht mehr als die Hälfte der Substanz ausmacht. Man setze der ziemlich verdünnten Lösung Bleiacetat zu, säure nach einigen Minuten stark mit Essigsäure an und erwärme langsam bis zum Aufkochen. Am Rande des Tropfens pflegen sich dann gut ausgebildete Kügelchen des Gallats einzustellen. Ist so viel Tannin zugegen, dafs der flockige Niederschlag von Bleitannat den ganzen Tropfen erfüllt, so mufs man nach gelindem Erwärmen die Lösung des Gallats abziehen oder abfiltrieren. Bei dem Kochen schlägt sich dann meistens noch ein wenig Tannat als ein dünnes runzliges Häutchen nieder. Man kann dasselbe durch abermaliges Kochen unter Zusatz von einem Tropfen Wasser zerstören.

b. Ferrosulfat läfst verdünnte Lösungen von Gallussäure ungetrübt, in konzentrierten Lösungen bringt es einen weifsen Niederschlag hervor. An der Luft färbt sich der Niederschlag und auch die darüberstehende Flüssigkeit blau; aus der letzteren setzen sich schwärzliche Flocken ab.

Ferrichlorid ruft in Lösungen von Gallussäure eine äufserst feinkörnige, dunkelblaue Trübung hervor[1]), welche sich mit grüner

[1]) In Lösungen von Pyrogallol rote Färbung, durch Erhitzen in Braun umgewandelt.

Farbe in einem Übermafs des Reagens löst. Natriumkarbonat bringt in der blauen Trübung einen schmutzigroten Fleck hervor, umsäumt mit einem schwarzblauen flockigen Niederschlag. Erhitzen führt zu Reduktion der Ferriverbindung und damit zu Entfärbung der blauen Flüssigkeit.

48. Tannin (Digallussäure), $C_6H_2(OH)_3CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 CO \cdot OH$.

a. Amorphe, meistens blafsgelbliche Masse, pulverig oder schilferig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, auch in alkoholhaltigem Äther und in Essigester. Aus der Lösung in Wasser wird Tannin durch Schwefelsäure, Salzsäure, die Chloride von Kalium und Natrium und durch Natriumacetat als pulveriger Niederschlag abgeschieden.

b. Bei dem Erhitzen schmilzt Tannin unter Braunfärbung und Schäumen. Bei etwa 200° entweichen Dämpfe von Pyrogallol, die leicht zu einem Beschlag verdichtet werden können, welcher das Ansehen von Eisblumen hat. Beschläge von Pyrogallol lösen sich sehr leicht in Wasser, schon bei flüchtigem Anhauchen erfolgt vollständige Lösung. Unter dem Abdunsten erscheinen wieder Eisblumen von gröberem, breitblättrigem Gefüge. Polarisation schwach, meist hellgrau, weifs und blafsgelb erster Ordnung. Zu weiterer Prüfung ist die Reaktion mit Benzochinon (Heft I, 20, b) zu empfehlen. Besonders charakteristisch sind sehr dünne Gitter und Fächer des gemischten Chinhydrons, welche ein schönes Veilchenblau zeigen. Liegt das Tannin als Glykosid vor, so ist dies nur insoweit störend, dafs man mehr Zeit auf die Sublimation verwenden mufs und doch einen ansehnlichen schwarzen Rückstand erhält.

c. Tannin löst sich leicht in Natronlauge und in verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Diese Lösungen färben sich in einigen Sekunden gelb, bei längerem Stehen an der Luft werden sie schwarzbraun und trübe. Die meisten Metallsalze (Thallosalze nicht ausgenommen) bringen darin flockige Niederschläge hervor, welche nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. Durch anhaltendes (stundenlanges) Kochen bei Abschlufs der Luft werden alkalisch reagierende Lösungen von Tannin zu Gallat umgewandelt. Für mikrochemische Anwendung ist die Umwandlung mittelst Salzsäure vorzuziehen. Mit verdünnter Salzsäure erfordert dieselbe mehrstündiges Erhitzen; schmelzt man die Probe mit stärkerer Säure (2 Vol. rauchende Salzsäure, 1 Vol.

Wasser) in einem Kugelröhrchen ein, so reicht man bei 100° mit einer halben Stunde, bei 110° mit zehn Minuten aus.

d. Gegen Ferrosulfat zeigt Tannin dasselbe Verhalten wie Gallussäure. Ferrichlorid bringt sogleich einen flockigen schwarzblauen Niederschlag hervor. Natriumkarbonat verstärkt den Niederschlag, anfangs mit rotbrauner, später mit schwarzblauer Färbung. Übermafs von Ferrichlorid färbt grünlich und bewirkt feine Zerteilung des Niederschlages, so dafs der Unterschied zwischen dem Verhalten von Tannin und Gallussäure verwischt wird.

49. Gerbstoffhaltige Extrakte.

Näheres Eingehen auf die Unterscheidung gerbstoffhaltiger Rohmaterialien ist hier nicht am Platze, da dieselbe sich grofsenteils auf morphologische Kennzeichen stützt, doch sollen einige Reaktionen besprochen werden, die zu Unterscheidung gerbstoffhaltiger Extrakte dienen können.

a. In erster Reihe ist das Verhalten zu Ferrichlorid ins Auge zu fassen, auf welchem die Einteilung in eisenbläuende und eisengrünende Gerbstoffe beruht. Zu den ersteren gehören Galläpfel, Knoppern, Eichenrinde, Sumach, Myrobolanen und Dividivi, zu den letzteren Katechu, Gambir, Kino und Quebracho. Bei Ausführung der Prüfung mit Ferrichlorid ist zu beachten, dafs die Gerbstofflösung keine freien Mineralsäuren enthalten darf. Ist freie Schwefelsäure oder Salzsäure zugegen, so neutralisiere man bis auf einen kleinen Rest mit Natriumkarbonat und füge schliefslich ein wenig Natriumacetat zu. Von dem Ferrichlorid bringt man ein kleines Tröpfchen in die Mitte des Probetropfens und stellt auf den Rand dieses Tröpfchens ein.

b. Eisenbläuende Gerbstoffe liefern nach dem Erhitzen mit Salzsäure (47, c) meistens Nadeln und dünne Prismen von Gallussäure (47, b, Fig. 62); als zweites Spaltungsprodukt pflegt Glykose aufzutreten.[1]) Für den Nachweis von Gallussäure (und Ellagsäure) genügt es, den gröfsten Teil der Salzsäure durch Einengen auszutreiben und nach dem Erwärmen mit einem Tropfen Wasser die Krystallisation abzuwarten. Der Nachweis von Glykose wird durch die Notwendigkeit, die Gallussäure vor der Anwendung der Reagentien für Zucker zu entfernen, umständlich gemacht.

[1]) Dividivi liefert nur feinkrystallinische gelbliche Ellagsäure, in Alkohol schwerlöslich, keine Glykose. Ebenso verhalten sich Myrobolanen.

Für eisengrünende Gerbstoffe ist die Anwendung von Salzsäure nicht zu empfehlen. Sie liefern Protokatechusäure und als zweites Spaltungsprodukt tritt bei den obengenannten wichtigsten Vertretern dieser Gruppe Phloroglukol auf. Bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure erhält man dunkelfarbige, schwerlösliche und aufserordentlich feinkrystallinische Massen, während die Protokatechusäure und das Phloroglukol verschwinden.

c. Durch Sublimation erhält man von Substanzen, welche eisenbläuenden Gerbstoff enthalten, bei einer Temperatur, welche die Substanz schwärzt, Beschläge von Pyrogallol. Die Sublimation geht so leicht und sicher vor sich, dafs dünne Späne von Eichenholz noch einen Beschlag liefern, der ohne Schwierigkeit an seiner Krystallisation, dem Verhalten bei dem Anhauchen (47, b) und gegen Benzochinon als Pyrogallol zu erkennen ist. Eisengrünende Gerbstoffe machen auch bei dieser Behandlung mehr Schwierigkeit. Man hat mit starkem Aufblähen zu kämpfen und der gröfste Teil der Substanz wird verkohlt. Die Beschläge fallen dünn aus und ihre Krystallisation wird durch teerähnliche flüchtige Produkte erschwert. Das starke Aufblähen kann durch Zufügen von gebranntem Kalk vermindert werden. Ob ein Beschlag von einem Gerbstoff dieser Gruppe nur Katechol oder daneben auch Phloroglukol enthält, ist durch Prüfung mit Benzochinon, in Benzen und Alkohol gelöst, auszumachen (Heft I, 20, b). Katechol giebt braune, Phloroglukol rote Krystalle eines gemischten Chinhydrons; Pyrogallol zeichnet sich bei dieser Reaktion durch veilchenblaue Farbe der dünnsten Gitter und Fächer aus.

d. Für eisengrünende Gerbstoffe ist zur Prüfung auf Phloroglukol die in Heft I, 16, e unter 5 beschriebene Reaktion zu empfehlen. Man zerreibe ein wenig der Substanz in einem Tropfen verdünnter Salzsäure, ziehe mit der Lösung Striche auf Hobelspänen von Tannenholz oder auf Holzschliffpapier und trockne zwischen zwei warmen Objektträgern. Ist Phloroglukol zugegen, so erfolgt violette Färbung. Gambir gab die Reaktion sehr schön, weniger reines, aber doch zur Erkennung des Phloroglukols ausreichendes Violett wurde mit Katechu und Kino erhalten.

e. Umständlicher, aber auch ergiebiger ist die Anwendung von p-Nitrosodimethylanilin und Kaliumnitrit in saurer Lösung. Die Reaktion kann bei der Untersuchung eisengrünender Gerbstoffextrakte

und auch der aus ihnen dargestellten Sublimate Verwendung finden. Man setze zu der neutral reagierenden Lösung p-Nitrosodimethylanilinnitrat bis zu strohgelber Färbung, säure ziemlich stark mit Essigsäure an, wobei die gelbe Farbe abblaſst, und setze, ohne umzurühren, in die Mitte des Probetropfens ein sehr kleines Tröpfchen einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit. Ein Übermaſs des letztgenannten Reagens ist zu vermeiden, ebenso die Anwesenheit freier Salzsäure oder Salpetersäure. Es entstehen nun Färbungen, welche sich in Ringform ausbreiten. Gallussäure und Tannin geben schwache Gelbfärbung, welcher bei Tannin (am Rande) bräunliche Flocken folgen. Pyrogallol giebt einen gelbbraunen Ring und Trübung von sehr kleinen braunen Nadeln. Protokatechusäure giebt stärkere rotbraune Färbung und sehr schwache Trübung. Mit Übermaſs von Kaliumnitrit und bei Anwesenheit von freier Salzsäure kann gelbgrüne Färbung auftreten. Phloroglukol giebt dunkelgelbe Färbung und von der Mitte ausgehende, schwärzliche Trübung. Dem entsprechend erhält man von Gambir und Katechu zuerst braune oder rotbraune Färbung, alsbald aber auch eine Trübung, welche bis zur Undurchsichtigkeit gehen kann. Erwärmen hellt auf, unter dem Erkalten tritt die Trübung wieder hervor. Katechol reagiert von allen hier in Frage kommenden Substanzen am stärksten. Es kommt hier vor allem darauf an, Übermaſs der Reagentien zu vermeiden. Alsdann erhält man zunächst, um die Einsatzstelle des Kaliumnitrits einen tintenähnlichen Fleck, der allmählich grünlich wird und einen sich ausbreitenden Saum von Blau und Violett erhält. Nach einiger Zeit schlagen sich, von der Mitte aus, unter Entfärbung der Flüssigkeit schwärzliche Körner und Nädelchen nieder. Ist neben Katechol Phloroglukol zugegen, so wird die Mitte des Reaktionsbildes gelblich und weiterhin vereinigt sich das Blau mit dem Dunkelgelb des Phloroglukols zu einer grünen Mischfarbe. Das Rotbraun, welches Protokatechusäure hervorbringt, wird durch die stärkere Reaktion des Katechols verdeckt.

Mit Ferrichlorid erhält man in Lösungen von Beschlägen, welche neben Katechol Phloroglukol enthalten, unreine Mischfarben, welche für keine der beiden Substanzen bezeichnend sind. —

3. Zimtsäure und verwandte Verbindungen.

50. Zimtsäure (Phenylacrylsäure), $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot OH$.

a. Farblose monokline Prismen, schwerlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, in Alkohol und Äther. Schmilzt bei 133°, siedet bei 300°. Bedarf ziemlich hoher Temperatur (200° und darüber) zur Sublimation. Die Beschläge sind pulverig, dickere Beschläge sind mit sternförmig gruppierten Krystallblättchen bestreut. Alkohol löst die Beschläge leicht und bringt verworrene Krystallisation zu Wege. Ein besseres Ergebnis ist durch Erwärmen mit einem Tropfen Wasser bis zu unvollständiger Lösung zu erreichen. Es krystallisieren bei dem Erkalten gegabelte Blättchen (150—400 μ), welche bei weiterem Wachstum in gebogene Spitzen auslaufen, auch Durchkreuzungszwillinge bilden. Sie polarisieren trotz ihrer Dünne recht stark, mit negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Ihre eigentümliche Form ist sehr kennzeichnend und giebt dieser einfachen Reaktion beträchtlichen Wert. Neben den beschriebenen Blättchen kommen in untergeordneter Menge kleine rechtwinklige Prismen (30—40 μ) vor.


Fig. 63. Zimtsäure, umkrystallisiertes Sublimat. 60:1.

b. Zimtsäure löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, in Lösungen von Natriumkarbonat und in Ammoniakflüssigkeit. Starke Säuren bringen in diesen Lösungen einen weifsen Niederschlag hervor, welches aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden kann und alsdann ähnliche, jedoch weniger vollkommene Krystallgebilde liefert, als die aus Beschlägen erhaltenen. Dagegen kann man aus ammoniakalischen Lösungen durch wiederholtes Abdampfen sehr charakteristische Krystallisationen von Zimtsäure erhalten, welche völlig den unter a beschriebenen gleichen.

Mit Bleiacetat und Silberacetat wurden in Lösungen von Cinnamaten keine brauchbaren Reaktionen erhalten. Bleicinnamat fiel feinpulverig aus, Silbercinnamat zeigte sich ebenfalls pulverig, leichtlöslich in Ammoniak. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich undurchsichtige Körner von 30 μ ab.

c. Wird Zimtsäure mit einem Übermafs von Natriumhydroxyd bis zu beginnender Bräunung erhitzt, so erleidet sie Zersetzung und nach Übersätttigung mit Schwefelsäure kann Essigsäure verflüchtigt und in derselben Weise aufgefangen und nachgewiesen werden, wie

dies bei Zersetzung von Malonsäure angegeben ist (27, a). Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen und liefert hiernach ein Sublimat, welches vorwiegend aus Benzoesäure besteht.

d. Aus Mischungen von Benzoesäure und Zimtsäure lassen sich durch Sublimieren bei möglichst niedriger Temperatur Beschläge herstellen, die nur wenig Zimtsäure enthalten. Erwärmt man einen solchen Beschlag mit einem zu vollständiger Lösung nicht ausreichenden Tropfen Wasser, so krystallisiert zunächst, an den ungelösten Teilen, Benzoesäure (36, b; Fig. 53) in dünnen, nahezu quadratischen, schwach polarisierenden Blättchen. Später erscheinen die kleineren, krummstrahligen Krystallgebilde der mitgerissenen Zimtsäure, die ungeachtet ihrer Kleinheit weit stärker polarisieren. Zu weiterer Feststellung der Benzoesäure löse man in Ammoniak und füge ein wenig Silbernitrat zu (36, d).

51. Nitrozimtsäure, $C_6H_4(NO_2)(CH)_2 \cdot CO \cdot OH$.

a. Durch Nitrieren der Zimtsäure mit kalter, konzentrierter Salpetersäure entstehen o- und p-Nitrozimtsäure. Die m-Verbindung kann nur auf einem Umwege dargestellt werden. Sublimieren führt zu Anhäufung der o-Verbindung in dem ersten Beschlage, jedoch geht die Trennung nicht so weit, wie bei den Nitrobenzoesäuren. Dafür ist hier der Unterschied in Löslichkeit stärker ausgeprägt. Durch Krystallisieren aus heifsem Wasser erhält man von der o-Verbindung krumme, gespaltene Nadeln und aus diesen zusammengesetzte, spinnenförmige Gebilde (bis 800 μ), welche an Krystallisationen von Cinchonidin erinnern. Die p-Nitrozimtsäure liefert bei gleicher Behandlung nur Körner und Nädelchen. Löst man sie in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und fällt sie aus der heifsen Lösung mittelst Essigsäure, so entstehen gerade Stäbchen von 100—150 μ, welche lebhaft polarisieren, niemals gegabelte oder gespaltene Nadeln.



Fig. 64, a. Orthonitrozimtsäure.
Fig. 64, b. Paranitrozimtsäure.
40:1.

52. Cumarin (Lakton der o-Oxyzimtsäure), $C_6H_4 < \begin{matrix} O - CO \\ CH = CH \end{matrix}$.

a. Farblose Prismen, mit dem aromatischen Geruch von Wald-

meister und von frischem Heu. Schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Äther. Schmelzpunkt 67°, Siedepunkt 291°. Sublimiert leicht, ohne Zersetzung. Die Beschläge bestehen aus Tröpfchen, welche ohne Zuthun schnell und vollständig krystallisieren. In der Mitte der Beschläge ist strahlige Anordnung der stabförmigen Krystalle vorherrschend, am Rande zeigt sich ein zierliches Netzwerk von gebogenen und geknickten Fäden. Das gesamte Bild ist recht charakteristisch.

b. In warmer verdünnter Natronlauge löst Cumarin sich ziemlich träge. Die Auflösung kann durch Zufügen von Alkohol beschleunigt werden. Durch Essigsäure wird es aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Der Niederschlag ist anfangs körnig, aus Tröpfchen bestehend. Sehr bald tritt Krystallisation ein, und zwar bilden sich zweierlei Krystalle, dicke Prismen und lange Spiefse, beide zu Garben und Fächern verwachsen. Die Spiefse zeigen nichts besonderes, die kurzen, rechtwinklig endigenden Prismen hingegen besitzen einen sehr charakteristischen Aufbau aus quergestellten Subindividuen, wodurch eine stark hervortretende transversale Riefung, wie an Quarzprismen, entsteht. Sie zeigen starke negative Doppelbrechung, mit einem Auslöschungswinkel von 10°.



Fig. 65. Cumarin, aus einer Lösung in Natronlauge durch Essigsäure abgeschieden. 60 : 1.

c. Löst man Cumarin in alkoholischer Natronlauge und dampft ab, so entsteht das Natriumsalz der o-Cumarsäure, welches sich mit gelbgrüner Fluorescenz in Wasser löst. Nach dreimaligem Abdampfen lieferte die konzentrierte Lösung mit Thallonitrat schwefelgelbe Prismen. Auch das Natriumsalz nimmt bei scharfem Trocknen eine schwefelgelbe Farbe an. Wird eine mäfsig verdünnte Lösung des Thallosalzes mit Essigsäure angesäuert, so scheiden sich farblose rhombische Kryställchen (60—100 μ)

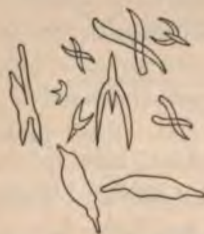


Fig. 66. Thallosalz der o-Cumarsäure. 60 : 1.

in reichlicher Menge ab, deren gekrümmte Kreuze recht charakteristisch sind.

4. Dikarbonsäuren.

Phtalsäure (Benzendikarbonsäure), $(C_6 H_4 < {CO \cdot OH \atop CO \cdot OH}$.

53. Orthophtalsäure.

a. Dicke, farblose Prismen, auch blättrige krystallinische Massen. Löst sich in 120 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in heifsem Wasser, in Alkohol und in Äther. Schmelzpunkt über 200°. Beginnt bei 140° sich als Anhydrid zu verflüchtigen. Beschläge von Phtalsäureanhydrid zeigen lange seidenglänzende Nadeln auf körnigem Grunde. Die Nadeln polarisieren lebhaft, mit einem Auslöschungswinkel von 8°. Durch Anfeuchten mit Wasser wird Rückbildung zu Phtalsäure eingeleitet, die sich durch Umkrystallisieren zu prächtig polarisierenden Blättchen zu erkennen giebt.

b. Phtalsäure löst sich leicht in verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure tafelförmige Krystalle ab (100—150 μ), teils nahezu rechteckig, teils trapezförmig und sechseckig, seltener rautenförmig. Die scheinbar rechteckigen Krystalle haben einen Winkel von 86° 45′, sie polarisieren stark, mit einem Auslöschungswinkel von 33°.



Fig. 67, a. o-Phtalsäure.
Fig. 67, b. Thallo-, Zink-, o-Phtalat. 60 : 1.

c. Das Bariumsalz ist schwerlöslich, es bildet schiefwinklige Täfelchen (50 μ), die sich eben so wenig wie die ähnlichen Kryställchen des Bleisalzes (25 μ) zum mikrochemischen Nachweis der Phtalsäure eignen.

d. Weit besser geeignet ist das Silbersalz. Silbernitrat bringt in einer Lösung von freier Phtalsäure keinen Niederschlag hervor. Fügt man jetzt Natriumacetat zu, so erfolgt sogleich Krystallbildung. Lokale Übersättigung mit Ammoniak führt zu einem flockig-pulverigen Niederschlage, welcher bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Minuten lang unverändert bleibt. Gelindes Erwärmen hat schnelle Krystallisation zu Sternchen und Rosetten (150—200 μ) zur Folge. Übermafs von Ammoniak löst den Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei dem Verdunsten keine brauchbaren Krystallgebilde absetzt. Essig-

säure bringt den ursprünglichen Niederschlag wieder hervor, jedoch stark vermindert, was in dem lösenden Vermögen von Ammoniumacetat seinen Grund hat.

e. Thallonitrat und Zinkacetat bringen einzeln weder in Lösungen von freier Phtalsäure noch in Lösungen von Ammoniumphtalat Krystallbildung hervor. Werden beide einer nicht allzuverdünnten Lösung von Ammoniumphtalat zugesetzt, so krystallisieren farblose, rautenförmige und sechsseitige Blättchen (100—150 μ), mit spitzem Winkel von 90°, lebhafter positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Kobalt, Nickel und Kadmium geben mit Thallium und Phtalsäure Doppelsalze, die ungleich leichter löslich sind; zudem krystallisiert das Kadmiumdoppelsalz in abweichender Form, in dünnen schiefwinkligen Prismen, so dafs diese Reaktion ebenso geeignet scheint zur Aufsuchung von Zink neben Kadmium als für den Nachweis von o-Phtalsäure. —

54. Isophtalsäure (m-Phtalsäure).

a. Dünne farblose Prismen, löslich in 7800 T. kalten, in 460 T. siedenden Wassers, leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt über 300°, sublimiert ohne Zersetzung. Beschlag pulverig, durch Erwärmen mit Wasser in dünne Prismen umzuwandeln.

b. Weder die Verbindungen mit Thallium und mit Silber, noch die Verbindungen mit Barium (leichtlöslich) und mit Blei haben zu brauchbaren Reaktionen geführt. Man erhält in sehr einfacher Weise eine charakteristische Reaktion, welche infolge der geringen Löslichkeit der Isophtalsäure auch genügende Empfindlichkeit besitzt, durch Ausfällen aus Lösungen von Alkali- oder Ammoniumisophtalat mittelst Essigsäure. Die Flüssigkeit bleibt nach dem Ansäuern ein Weilchen klar, dann erfolgt, von der Einsatzstelle der Essigsäure aus, Krystallisation ganz eigentümlich gestalteter, wurmähnlich gekrümmter Gebilde (120 200 μ), an welche sich später gerade, spitzige Nadeln ansetzen. In gröfserer Entfernung von der Einsatzstelle herrschen die geraden Nadeln vor. Die Formen der Krystalldrusen sind so ungewöhnlich, dafs diese Reaktion vollkommen ausreicht, die Isophtalsäure zu kennzeichnen. Die geraden Nadeln können 400 μ lang werden; in heifsen Lösungen wachsen sie zu schiefwinkligen, dünnen Prismen

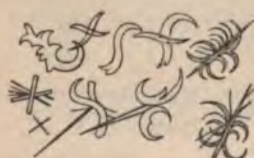


Fig. 68. Isophtalsäure, durch Essigsäure gefällt. 40:1.

aus, mit spitzem Endwinkel von 62°, Auslöschungswinkel von 35°.

55. Terephtalsäure (p-Phtalsäure).

a. Weifses Pulver, in kaltem Wasser fast unlöslich. Siedendes Wasser nimmt ein wenig davon auf, der Rand des Probetropfens erhält dann einen feinkörnigen, bräunlich durchscheinenden Saum. Auch in Alkohol schwer löslich. Sublimiert unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Beschlag pulverig, bleibt nach dem Erwärmen mit Wasser unverändert.

b. Terephtalsäure löst sich leicht in verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Aus einer solchen Lösung wird sie durch stärkere Säuren als Pulver abgeschieden. Die Niederschläge, welche in Lösungen des Ammoniumsalzes durch Bariumacetat, Bleiacetat, Silbernitrat hervorgebracht werden, sind teils pulverig, teils flockig, für die Erkennung der Terephtalsäure ohne Bedeutung. Charakteristisch ist das Verhalten ammoniakalisch reagierender Lösungen zu Thallonitrat. Bringt man nicht allzuverdünnte Lösungen zusammen, so scheiden sich dünne, elliptische oder kreisrunde Scheiben, Halbmonde und plumpe Kreuze mit abgerundeten Enden (bis 300 μ) ab. Aus verdünnten Lösungen kann man sie durch vorsichtiges Einengen, unter Zerstörung der Randkrusten, erhalten, mufs sich dann aber auch auf eine Unzahl von nichtssagenden Körnern und Nadeln gefafst machen. Konzentrierte Lösungen liefern breite, lanzettförmige und schwertförmige Blätter, in Kreuzform oder Fächerform verwachsen, silberglänzend, in durchgehendem Licht graulich. Hierin, sowie in ihrer Polarisation, die an den sehr dünnen Rändern verwaschen erscheint, erinnern sie an Blättchen von Thallowolframiat (Mikr. An. 58, b, Fig. 72). Thalloterephtalat bildet gern übersättigte Lösungen, zumal in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Es kann dann durch Reiben, oft schon durch gelindes Erwärmen zur Krystallisation gebracht werden. Das letztere Verfahren ist besonders geeignet, die Entstehung der zuerst erwähnten charakteristischen Scheiben und Halbmonde herbeizuführen.



Fig. 69. Thallo-Terephtalat. 60:1.

56. Trennung der Phtalsäuren.

Aus Gemengen der drei Phtalsäuren zieht heifses Wasser o-Phtal-

säure aus, nebst einer kleinen Menge von m-Phtalsäure. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann alle m-Phtalsäure in Lösung gebracht werden, während der gröfste Teil der Terephtalsäure ungelöst bleibt.

Gemischte Lösungen der Ammoniumsalze liefern bei Zusatz stärkerer Säuren nicht immer Krystalle. Ist neben m-Phtalsäure viel p-Phtalsäure in Lösung, so kann es vorkommen, dafs nur Kügelchen vom Ansehen der Terephtalsäure abgeschieden werden. Man thut dann am besten, nach Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure abzudampfen, aus dem Rückstand mit heifsem Wasser zuerst o-Phtalsäure, danach m-Phtalsäure auszuziehen. Ist viel o-Phtalsäure neben einer kleinen Menge von m-Phtalsäure in Lösung, so enge man, um letztere aufzufinden, den Probetropfen von einer Seite her ein. Alsdann erhält man an der gegenüberliegenden Seite brauchbare Nadeln und dünne Prismen von Isophtalsäure. Sehr kleine Mengen von o-Phtalsäure werden am besten in Resorcinol-Phtaleïn (Fluoresceïn) übergeführt. Man erhitze mit ein wenig Resorcinol und einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 150°. Um der Verflüchtigung von Phtalsäure und Resorcinol vorzubeugen, kann man einen Scherben von Objektträgern auflegen. Die Schmelze wird in möglichst wenig Wasser gelöst und in die Lösung ein Körnchen Natriumhydroxyd gebracht. Um dieses bildet sich ein rötlich gelber, prächtig grün fluorescierender Fleck, welcher unter 20—30facher Vergröfserung in auffallendem Licht sehr gut wahrzunehmen ist. Die Reaktion ist sehr empfindlich und für o-Phtalsäure charakteristisch, da m-Phtalsäure und p-Phtalsäure mit Phenolen keine fluorescierenden Kondensationsprodukte liefern.

57. Phtalimid, $C_6H_4 < {CO \atop CO} > NH$.

a. Farblose Prismen, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 238°, sublimiert ohne Zersetzung. Beschläge krystallinisch-pulverig, mit eingekerbten und wie Briefcouverts geformten rhombischen Blättchen (100—150 μ) bestreut. Die Beschläge sind durch Erwärmen mit einem Tropfen Wasser leicht zur Krystallisation zu bringen, sie liefern dabei Sterne und Fächer gut ausgebildeter dünner Prismen. Krystallisation aus Alkohol ist nicht zu empfehlen, sie liefert Nadeln und Eisblumen.

b. Phtalimid löst sich leicht in Natronlauge. Ammoniumsalze bringen in nicht allzuverdünnten Lösungen Büschel von farblosen langen Nadeln (600 μ) hervor. Weniger empfindlich reagieren Kaliumnitrat und Thallonitrat, welche die Krystallisation von dünnen Prismen herbeiführen. Rubidiumchlorid bringt ebenfalls dünne Prismen (150 μ) hervor, reagiert aber weit empfindlicher, als Kaliumnitrat. Es bewirkt in einer kalt gesättigten Lösung von Phtalimidkalium sogleich reichliche Abscheidung kleiner Krystalle. Noch empfindlicher sind die Reaktionen mit Silbernitrat und mit Cuprisulfat, welche sich auch in ammoniakalischen Lösungen ausführen lassen. Silbernitrat bringt in verdünnten Lösungen von Phtalimidkalium bräunlich durchscheinende Nadeln hervor, in konzentrierten Lösungen einen gelatinösen, bräunlich durchscheinenden Niederschlag. Durch Erwärmen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit entsteht eine farblose Lösung, aus welcher Sterne und Büschel von dünnen Nadeln krystallisieren (400 μ). Cuprisulfat liefert in verdünnten Lösungen von Phtalimidkalium Fächer und Büschel von Nadeln (bis 1000 μ), die in durchgehendem Licht beinahe schwarz erscheinen. Setzt man Ammoniak zu, so schiefsen dünnere, bräunlich durchscheinende Nadeln an.



Fig. 70, a. Phtalimid, aus heifsem Wasser krystallisiert.
Fig. 70, b. Rubidiumsalz des Phtalimids. 40:1.

c. Aus Lösungen in Kali- oder Natronlauge fällen Essigsäure und Salzsäure lange, sternförmig verwachsene Nadeln (1000—1500 μ) von Phtalimid. Dampft man die Lösung mit einem Übermafs von Alkali ab, erhitzt den Rückstand bis 150°, löst ihn in Wasser und übersättigt mit Salzsäure, so erfolgt eine kleinkrystallinische Ausscheidung von Phtalaminsäure $\left(C_6H_4 < {CO \cdot NH_2 \atop CO \cdot OH}\right)$, Nädelchen und Körner, aus heifsem Wasser umzukrystallisieren, oft zu schwimmenden krystallinischen Häuten und Dendriten verbunden. Die Alkalisalze der Phtalaminsäure sind leichtlöslich. Durch Sublimation wird die freie Säure in Phtalimid und Wasser gespalten.

d. Durch Erwärmen von Phtalimid mit verdünnter Ammoniak-

flüssigkeit entstehen Nadeln derselben Art wie bei dem Zufügen von Ammoniumsalzen zu einer Lösung von Phtalimidkalium. Bei andauernder Einwirkung von konzentrierter Ammoniakflüssigkeit entsteht **Phtaldiamid** ($C_6H_4 < {CO\,NH_2 \atop CO\,NH_2}$). Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus heifsem Wasser sehr gut umzukrystallisieren. Die Krystalle sind dicke, stark lichtbrechende, farblose Tafeln und Prismen (150—200 μ). Die Tafeln sind teils rechteckig, teils rhomboidal, mit einem spitzen Winkel von 76°, stark polarisierend. Die Auslöschung zwischen gekreuzten Nikols erfolgt an quadratischen Tafeln in der Richtung der Diagonale, an rhomboidalen Tafeln und an prismatischen Krystallen unter einem Winkel von 20° mit einer Prismenkante. Die Prismen zeigen die Kombination $\infty P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot 0P$. in besonders schöner Ausbildung. Bei dem Erhitzen von Phtaldiamid erhält man Beschläge von Phtalimid; bei dem Erwärmen mit Natronlauge löst es sich langsam als Phtalimidnatrium, unter Verflüchtigung von Ammoniak; mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, liefert es Nadeln von Phtalimid, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsalzen. —

Fig. 71. Phtaldiamid. 40:1.

58. Diphensäure, Diphensäureimid.

Diphensäure, $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \cdot OH \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \cdot OH \end{matrix}$.

a. Farblose Blättchen und Tafeln, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Aus dieser Lösung krystallisieren rechtwinklige, an den kurzen Seiten gegabelte Täfelchen (60 μ). Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak. Essigsäure fällt aus alkalischen Lösungen linsenförmige Scheibchen, oft zu Büscheln vereinigt. Schmilzt bei 226°, sublimiert leicht, grofsenteils als Anhydrid, $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} > O$.

Diphenylenketon wurde bei den Sublimationsversuchen nicht wahrgenommen. Die Beschläge waren durch Erwärmen mit Wasser leicht zum Krystallisieren zu bringen und lieferten prächtige Sterne, völlig den sternförmigen Krystallgruppen des grofskrystallinischen Cinchonidins (Homocinchonidin, Hesse) gleichend.

b. Versuche mit Salzen von Tl, Ba, Zn, Pb und Cu Mikroreaktionen zu gewinnen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Diphensäureimid, $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} > NH$. Farblose Nadeln, von heifsem Wasser spärlich gelöst, schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Natronlauge. Sublimiert leicht, ohne Zersetzung. Beschlag pulverig, durch Erwärmen mit Wasser nicht verändert. Löst sich in Ammoniak, aus der Lösung krystallisieren stark polarisierende, rechtwinklige Täfelchen (100 μ), mit gerader Auslöschung. Alkalische Lösungen geben mit Thallonitrat grofse Sterne (bis 4 mm) von stark polarisierenden farblosen Nadeln und Spiefsen. Die Reaktion ist empfindlich und durch die Gröfse der Krystallgebilde sehr auffallend.

5. Polykarbonsäuren.

59. Pyromellithsäure (Benzentetrakarbonsäure), $C_6H_2(CO \cdot OH)_4$.

a. Mit 2 H_2O farblose Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leichter löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Schmelzpunkt 264°. Giebt bei der Sublimation einen feinkrystallinischen Beschlag des Anhydrids $C_6H_2(CO)_4O_2$.

b. Die Säure und auch ihr Anhydrid lösen sich leicht in verdünnter Ammoniakflüssigkeit. In einer Lösung des Ammoniumsalzes bringt Thallonitrat haarfeine Stäbchen (80 μ) hervor, welche mit Thallomellitat verwechselt werden können. Zur Unterscheidung kann das Verhalten nach dem Ansäuern mit Essigsäure dienen, wobei die Nadeln des Salzes der Pyromellithsäure sich lösen, ohne dafs Krystalle eines sauren Salzes an ihre Stelle treten. Auch mit Cäsiumchlorid entstehen in angesäuerten Lösungen keine derartigen schwerlöslichen Krystalle, wie in Lösungen von Mellithsäure.

c. Bringt man auf einen Beschlag von Pyromellithsäureanhydrid ein Tröpfchen Wasser und einige Kryställchen von α-Naphtol, so entstehen sogleich dunkelgelbe, später orangerote Flecke. Die Kryställchen des Reagens färben sich und um dieselben breitet die ockergelbe Färbung sich in dem Beschlage aus. Zusatz von Alkohol wirkt beschleunigend. Durch Erwärmen wird die gelbe Verbindung in dem schmelzenden α-Naphtol mit dunkelgelber Farbe gelöst; bei fortgesetztem Erhitzen verdampft das Lösungsmittel und es bleiben gelbe Körner zurück. Heifses Wasser löst sehr wenig und läfst gelbe Flocken fallen, Ammoniak giebt eine farblose Lösung, aus

welcher sich bei dem Verdunsten gelbe Körner und vereinzelte gelbe Rauten (30 μ) absetzen. Mellithsäure, Phtalsäureanhydrid, und Kampfersäureanhydrid liefern mit α-Naphtol keine derartige Verbindung.

d. Das Ammoniumsalz der Pyromellithsäure liefert bei dem Erhitzen einen pulverigen Beschlag, hie und da mit Andeutungen von rechtwinkligen Dendriten, wahrscheinlich aus dem Imid $C_6H_2(CO)_4(NH)_2$ bestehend. Erwärmen mit Wasser läfst ihn unverändert. Ammoniak löst schnell und läfst bei dem Verdunsten einen flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag fallen. Natronlauge löst ebenfalls leicht; die Lösung setzt nach kurzer Zeit Büschel schwerlöslicher farbloser Nadeln (200 μ) ab. Eine Lösung der Natriumverbindung in Wasser giebt auf Zusatz von Rubidiumchlorid ähnliche, nur weit kleinere Stäbchen (60—80 μ), wie eine Lösung von Phtalimidkalium. Thallonitrat bringt sehr kleine, zu Kreuzen und Sphäroiden vereinigte Nadeln hervor, Cuprisulfat einen amorphen Niederschlag. —

60. Mellithsäure (Benzenhexakarbonsäure), $C_6(CO \cdot OH)_6$.

a. Kleine farblose Prismen, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Schmilzt bei dem Erhitzen und liefert einen feinkrystallinischen, oft nur pulverigen Beschlag von Pyromellithsäureanhydrid. Ein kleiner Teil der Mellithsäure geht unzersetzt in den Beschlag ein. Durch Erwärmen mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chromsäurelösung wird Mellithsäure nicht angegriffen.

b. Mit den Metallen der Kaliumgruppe bildet Mellithsäure schwerlösliche, gut krystallisierende Verbindungen. In Lösungen von Ammoniummellitat bringt Thallonitrat Büschel und Sterne farbloser rechtwinkliger Stäbchen (200—400 μ) hervor, die starke negative Polarisation mit gerader Auslöschung zeigen. Nach Zusatz von Essigsäure läfst dasselbe Reagens dicke, stark lichtbrechende Kryställchen entstehen, welche meistens nicht zu völliger Entwickelung gelangen; hin und wieder bilden sie sich zu farblosen Rauten (50 μ) mit spitzem Winkel von 70° und diagonaler Auslöschung aus. Die Verbindung bildet gern übersättigte Lösungen. Läfst man Essigsäure auf die dünnen Prismen des normalen Thallomellitats einwirken, so scheinen dieselben in Lösung gehen zu wollen. Sie zerfallen in kurze Stückchen, von denen jedes sich zu einer kleinen Raute des sauren Salzes ausbildet, so dafs gerade Reihen von kleinen Rauten an die Stelle der Prismen kommen. Silbernitrat zeigt ähnliches

Verhalten wie Thallonitrat. In neutralen Lösungen von Ammoniummellitat giebt es einen gelatinösen Niederschlag, welcher sich in kleine Prismen (15 μ) umwandelt, in angesäuerten Lösungen entstehen krystallinische Körner.

c. Recht charakteristisch ist das Verhalten der Mellithsäure zu Cäsiumchlorid, welches von der freien Säure ohne Schwierigkeit zersetzt wird. In einer neutral reagierenden Lösung von Ammoniummellitat bringt das Reagens keine Krystallbildung hervor; wird Essigsäure zugesetzt, so bilden sich Pyramiden, sechsseitige und rautenförmige Täfelchen des monoklinen Systems (60—80 μ), Krystallen von Kaliumbioxalat ähnlich. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser lassen sich Krystalle von 400 μ herstellen. Spitzer Winkel der Rauten 65°, Polarisation stark, Auslöschungsrichtung 20° von der diagonalen abweichend.

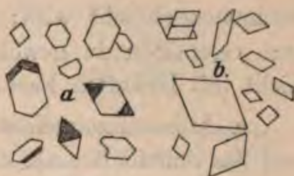


Fig. 72, a. Saures Cäsium-Mellitat.
Fig. 72, b. Thallo-Cupri-Mellitat.
40:1.

d. Nach den Alkalisalzen ist das Calciumsalz der Mellithsäure zu nennen, welches bei dem Zusatz von Calciumacetat zu verdünnten Lösungen von Ammoniummellitat in haarähnlichen Stäbchen und Nadeln ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser erhält man längere Nadeln (150 μ), welche an Krystalle von Gips erinnern, die aus stark angesäuerten Lösungen niedergeschlagen sind.

Barium, Blei, Zink geben pulverige Fällungen, Kupfer liefert ein gelatinöses Mellitat.

e. Sehr zahlreich sind die Doppelsalze der Mellithsäure, auch Tripelsalze kommen vor, darunter solche, die neben einem dreiwertigen ein zweiwertiges und ein einwertiges Metall enthalten. Der pulverige Niederschlag von Zinkmellitat ändert sich bei dem Erwärmen in der Mutterlauge zu kleinen Prismen eines Ammonium-Zinkmellitats um. Ähnlich verhält sich das Magnesiumsalz, welches unter diesen Umständen lange Nadeln (2 mm) bildet. Weit entschiedener ist die Wirkung, wenn Thallium oder Cäsium ins Spiel kommt. Unter Mitwirkung dieser Metalle entstehen schwer lösliche Doppelmellitate mit Magnesium (Stäbchen und Sterne bis 400 μ), mit Zink (200 μ), Calcium (100—150 μ), Strontium (100 μ), Kobalt (blassrote Rauten, 200 μ). Charakteristisch ist das Doppelmellitat von Thallium und

Kupfer. Auf Zusatz von Cuprisulfat verschwinden die farblosen Prismen des normalen Thallomellitats, es bilden sich zunächst bräunlich durchscheinende Klumpen eines amorphen Cuprisalzes, die sich in dem Maſse wie das Thallomellitat aufgezehrt wird, in Häufchen dünner, blaſsgrüner, rhomboidaler Blättchen (80 μ) verwandeln. Spitzer Winkel 68°, Polarisation schwach, positiv, mit diagonaler Auslöschung. In auffallendem Licht zeigen die dünnsten, in durchgehendem Licht kaum sichtbaren Blättchen schöne Perlmutterfarben. Leichtlöslich in Ammoniak, bei dem Verdunsten des Lösungsmittels und auf Zusatz von Essigsäure wieder erscheinend. Schwerlöslich in Wasser, auch bei Siedhitze. Langsamer entstehen diese Blättchen, wenn freie Mellithsäure in Wasser mit Thallonitrat und Cuprisulfat zusammengebracht wird; sie erreichen dann eine Länge von 300 μ und erscheinen in gewöhnlichem Licht blaugrün, in polarisiertem Licht mit lebhaften Farben zweiter und dritter Ordnung.

e. Ammoniummellitat zerfällt bei 150° in Ammoniak, Mellimid und das Ammoniumsalz der Euchronsäure. Kaltes Wasser zieht das letztere aus und läſst Mellimid als unlösliches, grauliches Pulver zurück. Die wässerige Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Essigsäure keine Krystalle mit Thallonitrat. Wird noch Zinkacetat zugesetzt, so scheiden sich kurze farblose Stäbchen und Linsen ab (20 μ). Bleiacetat bewirkt Trübung, mit Thallonitrat starken pulverigen Niederschlag. — Der pulverige Rückstand von Mellimid, $C_6(CO)_6(NH)_3'$, löst sich in heiſser Natronlauge, mutmaſslich als Natriumsalz der Mellaminsäure, $C_6(CO\cdot NH_2)_3(CO\cdot OH)_3$. Die Lösung läſst nach dem Ansäuern mit Essigsäure farblose Rauten (50 μ) fallen, welche sich auf Zusatz von Thallonitrat in farblose Nadeln (200 μ) umwandeln. Die Doppelsalze von Thallium mit Barium, Blei und Kupfer sind amorph, pulverig, die Doppelsalze mit Zink und Kadmium sind ebenfalls schwerlöslich, aber gut krystallisierend. Sie bilden Stäbchen und spitzige Rauten von 100 μ. —

6. Kampfersäure und verwandte Verbindungen.

61. Kampfersäure, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{smallmatrix}$.

a. Groſse farblose Prismen, leicht löslich in Wasser, zumal bei Siedhitze, ebenfalls leichtlöslich in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und Benzen. Schmelzpunkt 186°. Sublimiert leicht als An-

hydrid ($C_8 H_{14} < {CO \atop CO} > O$). Dünne Beschläge von Kampfersäureanhydrid sind pulverig, dicke Beschläge zeigen weifses, nahezu undurchsichtiges Strauchwerk, dessen Äste oft eine Länge von 600 μ erreichen. Kampfersäureanhydrid löst sich leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und Benzen. Aus der Lösung in Wasser ist es leicht durch Aussalzen mit Natriumchlorid niederzuschlagen, in Gestalt x-förmiger Krystallskelette (200 μ) des rhombischen Systems.



Fig. 73. Kampfersäureanhydrid; 73, a. Sublimat. 73, b. Durch Aussalzen aus Lös. in Wasser abgeschieden. 40:1.

b. Auch die wasserhaltige Säure kann aus nicht allzuverdünnten Lösungen durch Aussalzen abgeschieden werden. Es entsteht zuerst eine bräunlich durchscheinende Trübung, sehr bald hellt dieselbe sich auf und in demselben Mafse bilden sich dicke Krystallskelette des rhombischen Systems (150 μ) mit schwacher positiver Doppelbrechung und gerader Auslöschung.

c. Kampfersäure bildet mit den Alkalimetallen, mit Ammoniak und auch mit Calcium und Barium leichtlösliche Verbindungen. Die Bleisalze der Kampfersäure sind schwer löslich und können dazu dienen, dieselbe zu kennzeichnen. Freie Kampfersäure bringt in einer Lösung von Bleiacetat bei gewöhnlicher Temperatur einen krystallinischen Niederschlag von kurzen, dicken Prismen (30 μ) hervor, die, schnell abgeschieden, kugelig ausfallen. Erhitzt man, so nimmt der Niederschlag schnell zu und erweist sich jetzt aus längeren und dünneren Stäbchen (100 μ) zusammengesetzt, die an den Enden gegabelt sind. In einer Lösung des Ammoniumsalzes bringt Bleiacetat einen pulverigen Niederschlag hervor, welcher durch Erwärmen mit Essigsäure flockig wird. Man löse denselben in Salpetersäure, dampfe ab, löse den Abdampfungsrückstand in Wasser und setze ein wenig Natriumacetat zu. Es entstehen dann die oben erwähnten dicken Prismen und bei dem Erhitzen die gegabelten Stäbchen von dreifacher Länge.

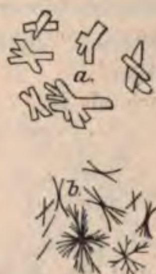
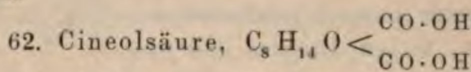


Fig. 74, a. Kampfersäure, durch Aussalzen zur Kryst. gebracht. Fig. 74, b. Zinksalz der Kampfersäure. 60:1.

c. Charakteristisch ist auch das Verhalten der Kampfersäure zu Zink und zu Kobalt. In einer Lösung von Zinkacetat bringt freie Kampfersäure einen spärlichen Niederschlag von kleinen rechtwinkligen Prismen (50 μ) hervor. Bei höherer Temperatur erfolgt reichliche Abscheidung dünnerer gespaltener und verzweigter Stäbchen (120—150 μ) des normalen Salzes, die an Kryställchen von Cinchonidin erinnern (Fig. 74, b). Bei dem Erkalten wird die Reaktion rückgängig, kann aber durch Aufkochen oder durch ein Tröpfchen Ammoniak wieder hervorgerufen werden. Ein stärkerer Zusatz von Ammoniak führt Abscheidung von Kugeln (60 μ) eines basischen Salzes herbei. Mit Kadmium bildet Kampfersäure leichtlösliche Verbindungen. Weder bei Siedhitze, noch auf Zusatz von Ammoniak erfolgt Abscheidung von Krystallen.

e. In Lösungen von Kobaltoacetat bringt Kampfersäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor. Bei Siedhitze bildet sich eine blaue krystallinische Randkruste, aus feinfaserigen Sphäroliten zusammengesetzt und nach teilweisem Neutralisieren mit Ammoniak entstehen auch im Innern des Probetropfens blaue Scheiben und Sphäroide. In Lösungen von Nickelacetat entsteht bei gleicher Behandlung ein geringfügiger, flockiger Niederschlag. — Die beschriebenen Reaktionen sind nicht allein für die Erkennung der Kampfersäure von Bedeutung, sie sind daneben auch für Unterscheidung des Zinks von Kadmium, des Kobalts von Nickel ins Auge zu fassen.



62. Cineolsäure, $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CO\cdot OH\\CO\cdot OH\end{matrix}$



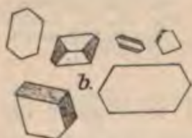


Fig. 75. Cineolsäure. 75, a. Sublimat. 75, b. durch Aussalzen aus Lös. in Wasser abgeschieden. 40:1.

a. Weifses krystallinisches Pulver, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Schmelzpunkt 196°. Sublimiert unter Blasenwerfen. Beschlag durchscheinend, am Glase haftend, aus farblosen, klaren rhombischen Krystallskeletten und blumenähnlichen Rosetten zusammengesetzt, von einem dicken Sublimat von Kampfersäureanhydrid auf den ersten Blick zu unterscheiden. Die Beschläge lösen sich in heifsem Wasser. Natriumchlorid bewirkt in derartigen Lösungen starke Trübung und Krystallisation dicker rechteckiger Tafeln (200—300 μ),

die zwischen gekreuzten Nikols buntfarbig gebändert erscheinen, mit einem Auslöschungswinkel von 30°.

b. Aus einer Lösung von Cineolsäure in heifsem Wasser erhält man durch Aussalzen mit Natriumchlorid pyramidale Krystalle des monoklinen Systems (100—150 μ). Die Kanten von ∞P und P treffen unter einem Winkel von 65° zusammen, die Auslöschungsrichtung der Polarisation macht mit der Diagonale einen Winkel von 5°. Seltener sind prismatische Individuen, nach Art von Gipskrystallen ausgebildet (∞P · ∞P∞ · P), mit einem Auslöschungswinkel von 26°.

c. Das Zinksalz der Cineolsäure ist leicht löslich. Bleiacetat bringt in einer Lösung des Ammoniumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag hervor, bei höherer Temperatur bilden sich schwach polarisierende Kugeln von 60—100 μ, die man anfänglich für Tropfen hält. Wo mehrere derselben einander berühren, verwachsen sie zu traubigen Krusten.

63. Kampferimid, $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>NH$.

a. Farblose Prismen, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Chloroform und in Alkohol, bei dem Verdunsten dieser Lösungsmittel dendritisch krystallisierend. Weniger löslich in Benzen, welches bei dem Verdunsten das Kampferimid in gut ausgebildeten rechtwinkligen Prismen zurückläfst. Kampferimid sublimiert leicht, ohne Zersetzung. Dünne Beschläge erinnern an Sublimate von Phenanthren, sie sind aus gewundenen und geknickten Fäden zusammengesetzt. Aus dicken Beschlägen erheben sich zierliche Büschel von rechtwinklig gefiederten Dendriten (400—500 μ), welche in auffallender Weise die Formen von Farnkrautwedeln wiedergeben.


Fig. 76. Sublimat von Kampferimid. 40:1.

b. Aus Lösungen in Wasser kann Kampferimid durch konzentrierte Salzsäure in prismatischen Krystallen abgeschieden werden (150—200 μ), die teils rechtwinklig sind, teils schiefwinklig, mit einem spitzen Winkel von 60°. Sie besitzen ziemlich starke, positive Doppelbrechung, mit gerader Auslöschung. — Kampferimid löst sich leicht in Natronlauge; aus einer solchen Lösung scheidet Natriumchlorid rautenförmige Blättchen und gestreckte Sechsecke (150 μ) ab, mit spitzem Winkel von 70°.

Polarisation schwach, in der Richtung der längsten Diagonale negativ, Auslöschung nahezu diagonal. Weniger leicht löst Kampferimid sich in Ammoniakflüssigkeit; aus dieser Lösung setzen sich, wenn Rubidiumchlorid zugefügt wird, dünne rechtwinklige Prismen, lange Sechsecke und kleine Rauten (50—70 μ) in großer Menge ab. Unter den Verbindungen mit Schwermetallen wurde keine gefunden, die für die Erkennung des Kampferimids zu benutzen wäre.

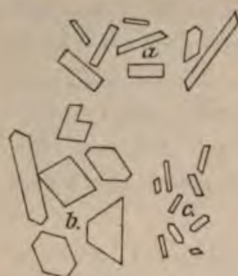


Fig. 77, a. Kampferimid, durch Aussalzen aus Lös. in Wasser gefällt. Fig. 77, b. Natriumverbindung. Fig. 77, c. Rubidiumverbindung des Kampferimids, durch Aussalzen zur Krystall. gebracht. 40:1.

64. Kampferaminsäure, $C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH_2 \cdot CO \cdot OH$.

a. Kurze farblose Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzen, leicht löslich in heißem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt von α-Kampferaminsäure 176—177°, von β-Kampferaminsäure 180—181°. Sublimiert unter Zersetzung. Beschlag grob pulverig, mit glänzenden Blättchen bestreut, von heißem Wasser langsam gelöst. Auf Zusatz von Natriumchlorid läßt die Lösung Krystalle von Kampfersäureanhydrid fallen.

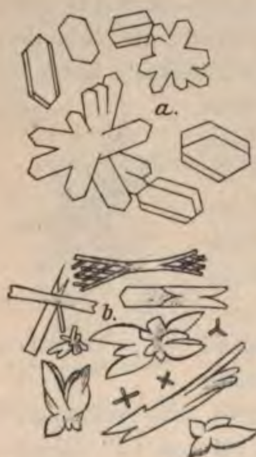


Fig. 78, a. α-Kampferaminsäure, Fig. 78, b. β-Kampferaminsäure. 40:1.

b. In einer Lösung von α-Kampferaminsäure in Wasser bewirkt Natriumchlorid Trübung, die sich am Rande der Probe zu Tröpfchen verdichtet. Krystallbildung läßt bisweilen lange auf sich warten, sie kann durch Aussäen mikroskopischer Kryställchen oder durch Zerreiben eines Stückchens fester Kampferaminsäure herbeigeführt werden. Es erscheinen zunächst mangelhaft geformte Rauten oder unförmliche Klümpchen; im Laufe einer halben Stunde wachsen sie zu unregelmäßigen Sternen von Prismen mit schiefer Endfläche und zu einzelnen vollkommen ausgebildeten, monoklinen Prismen ($\infty P \cdot \infty P \infty \cdot P \infty \cdot 0P$) von 200 μ heran. $P \infty : 0P = 115°$; starke negative Doppelbrechung, mit gerader Auslöschung.

c. β-Kampferaminsäure krystallisiert leichter und ihre Lösung in

Wasser wird durch Natriumchlorid kaum getrübt. Geraume Zeit kann es den Anschein haben, als ob dies Fällungsmittel hier wirkungslos wäre, dann erscheinen Kryställchen und nehmen langsam an Gröfse und Zahl zu. Im Gegensatz zu den Rauten der α-Kampferaminsäure sind hier langgestreckte Krystalle vorherrschend. Die einfachsten Formen sind flache Prismen mit bald rechtwinkligem, bald schiefwinkligem Umrifs, oft zu unregelmäfsigen Sternen verwachsen. In Krystallisationen aus heifsen Lösungen kommen x-förmige Krystallskelette (300—400 μ) in grofser Zahl vor, in der Mitte gewöhnlich von einem kleinen Prisma durchkreuzt. Wahrscheinlich gehören diese Gebilde dem rhombischen System an. Sie zeigen schwache positive Doppelbrechung mit gerader Auslöschung.

d. Die Salze der Kampferaminsäuren sind fast alle leicht löslich; keines derselben wurde zur mikrochemischen Erkennung der Säuren geeignet gefunden. Zu weiterer Feststellung können Zersetzungsprodukte herangezogen werden. Durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure wird die Amidogruppe zerstört, der Abdampfungsrückstand besteht aus Kampfersäure, die mit Hilfe von Zinkacetat oder Bleiacetat (60, c, b) nachgewiesen werden kann. Die Amidogruppe wird nicht durch Kochen mit Salzsäure abgespalten, dagegen gelingt dies durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von Natriumhydroxyd bis zu beginnender Sublimation. Das entweichende Ammoniak wird in verdünnter Salzsäure festgelegt und als Ammoniumchloroplatinat nachgewiesen.

65. Cyanlauronsäure $C_8H_{14} \cdot CN(\alpha) \cdot COOH$; Cyankampfersäure, $C_8H_{14} \cdot CN(\beta) \cdot CO \cdot OH$.[1])

a. Weifses krystallinisches Pulver, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwieriger in kaltem Wasser, in Chloroform und in Benzen. Bei dem Verdunsten alkoholischer Lösungen erhält man von Cyankampfersäure feine rechtwinklige Dendriten, von Cyanlauronsäure Garben langer Stäbchen, hin und wieder auch Andeutungen von pyramidalen Krystallen. Aus Chloroform krystallisiert Cyankampfersäure spiefsig, Cyanlauronsäure vorwiegend pyramidal, aus Benzen krystallisieren beide Modifikationen anfangs pyramidal, später, wenn der gröfste Teil des Lösungsmittels verdunstet ist, entstehen Fächer und Büschel dünner Stäbchen. Schmelzpunkt der Cyanlauron-

[1]) Hoogewerff u. v. Dorp, in Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas, XIV, 262, 267.

säure 151—152°, der Cyankampfersäure 109—111°. Beide sublimieren ohne merkliche Zersetzung. Dünne Beschläge sind feinkörnig, dicke Beschläge zeigen freistehende Dendriten. Cyanlauronsäure nähert sich dabei den strauchähnlichen Formen des Kampfersäureanhydrids; Cyankampfersäure liefert Wedel mit feiner rechtwinkliger Fiederung, an Sublimate von Kampferimid erinnernd. Beide Beschläge sind aus heifsem Wasser leicht umzukrystallisieren.



Fig. 79. Sublimat von Cyankampfersäure. 40 : 1.

b. Aus Lösungen in heifsem Wasser sind schöne Krystalle zu erhalten, welche sehr geeignet sind, die beiden Säuren von anderen Derivaten der Kampfersäure zu unterscheiden, während sie nicht für die Unterscheidung der beiden Modifikationen dienen können. Wendet man ein Übermafs von Substanz an, so bilden sich in der heifs gesättigten Lösung ölähnliche Tropfen, welche krystallinisch erstarren und Anheftungspunkte für lange, stark polarisierende Spiefse werden. Mit Cyanlauronsäure ist dieser Vorgang besonders auffallend; die Spiefse erreichen hier oft eine Länge von 3 mm; und daneben treten stark polarisierende rhombische Krystallskelette (400 μ) auf, wie von Kampfersäureanhydrid. Gleichzeitig oder wenig später erscheinen kleinere, stark lichtbrechende, pyramidale Krystalle (150 bis 200 μ), in Lösungen von Cyanlauronsäure vorwiegend mit rhombischem, in Lösungen von Cyankampfersäure vorwiegend mit quadratischem Umrifs. In Lösungen von Cyankampfersäure pflegen sich auch knieförmige Zwillinge und kreuzförmige Vierlinge einzustellen. Die quadratischen Pyramiden gleichen Krystallen von Strontiumoxalat und haben mit diesen auch die Abwesenheit von Polarisationswirkung gemein. Sie scheinen hiernach dem tetragonalen System anzugehören. Nach einigen Minuten zeigen die Präparate ein verändertes Ansehen. Die pyramidalen Krystalle werden vorherrschend, von den Spiefsen sind viele verschwunden, andere haben sich in Aggregate kleiner Pyramiden umgewandelt, nur wenige bleiben unverändert. Dafs es sich hierbei nicht um Anpassung an verschiedene Temperaturen handelt, sieht man, wenn die Mutterlauge abgezogen und dem Aussalzen mit



Fig. 80, a. Cyanlauronsäure aus Benzen krystallis. 80, b. Cyanlauronsäure aus Wasser krystallis. 80, c. Cyankampfersäure, aus Wasser krystallisiert. 40 : 1.

Natriumchlorid unterworfen wird. Der beschriebene Vorgang spielt sich dann nochmals ab, in erheblich kürzerer Zeit. Es fällt ein Haufwerk nadelförmiger Krystalle aus, zwischen denselben stellen sich stark lichtbrechende Pyramiden ein, die sich auf Kosten der Nadeln vermehren und wachsen. Es liegt hier ein ähnlicher Fall von Formveränderung vor, wie bei der Krystallisation von Salicylsäure (43, b). Das Aussalzen kann bei reichlichem Zusatz von Natriumchlorid auf ziemlich verdünnte Lösungen angewendet werden, dabei kommen dann ausschliefslich Pyramiden zum Vorschein. — Unter den Verbindungen der Cyanlauronsäure und Cyankampfersäure mit Schwermetallen waren keine schwerlöslichen Salze von charakteristischen Eigenschaften aufzufinden. —

7. Pyridin- und Chinolinkarbonsäuren.

1. Pyridinmonokarbonsäuren, $C_5H_4N \cdot CO \cdot OH$.

Sie zeigen starken Säuren gegenüber entschieden basische Eigenschaften, bilden beständige Chlorhydrate und gut krystallisierende Chloroplatinate. Es gehören hierher die Pikolinsäure, die Nikotinsäure und die Isonikotinsäure.

66. Pikolinsäure (α-Pyridinmonokarbonsäure).

a. Lange farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Äther. Schmilzt bei 136—137°, beginnt bei 100° zu verdampfen. Die Temperatur, bei welcher schnelle Sublimation statthat, liegt dem Schmelzpunkt so nahe, dafs die Beschläge in der Regel aus Tröpfchen bestehen, welche schnell krystallinisch werden, mit radialfaserigem und zugleich konzentrischem Gefüge. Durch Anhauchen von Beschlägen erhält man prächtige Nachbildungen von Eisblumen, wie mit Pyrogallol.



Fig. 81. Kupfersalz der Pikolinsäure. 60 : 1.

b. Freie Pikolinsäure zersetzt nicht allein Cupriacetat, sondern auch Cuprisulfat. Es erscheinen allmählich lange rhomboidische Tafeln (300—500 μ) mit spitzem Winkel von 43°. Sie besitzen schönen halbmetallischen Perlmutterglanz und sehr starke Doppelbrechung. Die Auslöschung zwischen

gekreuzten Nikols erfolgt parallel den kurzen Kanten der Tafeln. Die Farbe ist ein helles Blau mit graulichem Schiller, der zum Teil durch einen sehr charakteristischen Dichroismus von Grau zu Blau verursacht wird. Bei dem Drehen über dem Objekttischnikol erscheint das Blau, wenn die kurzen Kanten der Tafeln der Schwingungsebene des polarisierten Lichts parallel sind. Es fällt also das Maximum des Dichroismus in die Auslöschungsrichtung und dieser Umstand, neben der ungewöhnlichen Verteilung der Farben, macht den Dichroismus zu dem wertvollsten Kennzeichen dieser schönen Substanz. Aus konzentrierten Lösungen scheiden sich Büschel von dünnen säbelförmigen Blättchen und flügelförmige Gebilde ab, welche bei genügender Dicke denselben Dichroismus von Blau zu Grau zeigen, das letztere bisweilen mit demselben Stich ins Gelb, wie er bei Cordierit vorkommt.

c. Mit Cadmiumacetat und Zinkacetat giebt Pikolinsäure keine Niederschläge, auch nicht nach Zusatz von Cäsiumchlorid und von Thallonitrat.

d. In verdünnter Salzsäure löst Pikolinsäure sich in reichlicher Menge und bildet damit eine farblose, gut krystallisierende Verbindung. In konzentrierten Lösungen bringt Platinichlorid einen krystallinischen Niederschlag hervor, in verdünnteren Lösungen bräunlich gelbe, rautenförmige Tafeln (100—150 μ) mit spitzem Winkel von 35°, Rhomboide mit spitzem Winkel von 70° und monokline Prismen mit Endwinkel von 145°. Das Jodoplatinat der Pikolinsäure bildet Spieſse und schiefwinklige dichroitische Prismen (bis 900 μ), Achsenfarbe schwarz, Basisfarbe karmoisinrot.



Fig. 82. Chloroplatinat der Pikolinsäure. 60 : 1.

67. Nikotinsäure (β-Pyridinmonokarbonsäure).

a. Dünne farblose Prismen, etwas schwierig in kaltem, leicht in heiſsem Wasser und in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 228—229°. Sublimiert ohne Zersetzung. Dünne Beschläge zeigen ein Netzwerk von geknickten und gewundenen Fäden, wie es auch in Beschlägen von Phenanthren und von Kampferimid gefunden wird. Dicke Be-

schläge sind mit strauchähnlichen Gebilden besetzt, wie Beschläge von Kampfersäureanhydrid. Die Beschläge lösen sich leicht in heifsem Wasser, geben hierbei aber keine charakteristische Krystallisation; am Rande des Probetropfens setzen sich kurze, dicht gedrängte Spiefse an.

b. Bringt man in eine heifse wässerige Lösung von Nikotinsäure ein Körnchen Silbernitrat, so fallen undurchsichtige weifse Sphäroide (20—30 μ) aus, später können am Rande kurze Spiefse (100 μ) und sechsseitige Täfelchen zum Vorschein kommen. Setzt man vor dem Silbernitrat andere Metallsalze zu, so können Doppelsalze entstehen, von denen die meisten durch Kochen mit viel Wasser zersetzt werden. Besonders auffallend und recht stabil ist das Magnesiumdoppelsalz. Man setze Magnesiumacetat zu, erhitze und bringe ein wenig Silbernitrat in die heifse Flüssigkeit. Kügelchen des einfachen Silbersalzes gehen in Lösung, wenn man nach Zusatz von Wasser zum Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten erscheinen dann am Rande lange Haare (bis zu 2 mm) des Doppelsalzes.

c. Cuprisulfat bringt in einer wässerigen Lösung von Nikotinsäure auch bei Siedhitze keinen Niederschlag hervor. Zusatz von Ammoniak führt Abscheidung von grünen Körnern herbei, die sich in einem Übermafs von Ammoniak leicht lösen. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels kommen hellgrüne, aus sehr kleinen Nädelchen zusammengesetzte Sphäroide (60 μ) in grofser Zahl zum Vorschein.

d. Will man von den basischen Eigenschaften der Nikotinsäure für die Erkennung derselben Gebrauch machen, so stehen hierzu Verbindungen mit Chloriden von Platin, Quecksilber und Gold zur Verfügung. Nikotinsäure löst sich leicht in Salzsäure. In einer solchen Lösung bringt Platinichlorid ziemlich leichtlösliche, gelbe Krystalle (100—150 μ) hervor, monokline Prismen ($\infty P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot 0P$) mit Endwinkel von 110°, ziemlich starker positiver Doppelbrechung und einem Auslöschungswinkel von 30°, ferner Rauten mit nahezu diagonaler Auslöschung und rechtwinklige Täfelchen. Gilt es, die Empfindlichkeit der Reaktion zu steigern, so mache man einen reichlichen Zusatz von Natriumjodid. Man erhält alsdann aus verdünnten Lösungen ohne Schwierigkeit schwarze Rauten von 60—80 μ. — Mercurichlorid bringt farblose Prismen mit schiefen Endflächen hervor, gewöhnlich zu Scheiben und Sphä-



Fig. 83. Chloroplatinat der Nikotinsäure. 60:1.

roiden (300 μ) gruppiert. Goldchlorid reagiert empfindlicher, es liefert lanzettförmige gelbe Blättchen, zu stachligen Klumpen und Kugeln (100 μ) verwachsen. —

68. Isonikotinsäure (γ-Pyridinmonokarbonsäure).

a. Feine farblose Nadeln, schwerlöslich in Wasser und Alkohol. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist erheblich kleiner als bei Nikotinsäure. Schmilzt bei 304°, sublimiert weniger leicht als Nikotinsäure, aber doch bei einer Temperatur, die weit unter dem Schmelzpunkt liegt. Die Beschläge haben Ähnlichkeit mit Beschlägen von Nikotinsäure, indessen sind die Fäden dünner und nehmen nicht das Ansehen von Zweigen und Sträuchern an. Von heifsem Wasser werden sie gelöst, am Rande des Tropfens krystallisiert die Säure in Büscheln von kurzen farblosen Spiefsen, die ziemlich stark polarisieren.

b. Isonikotinsäure vermag nicht Cuprisulfat zu zersetzen; mit Cupriacetat liefert sie charakteristische Kryställchen von blasser, blaugrüner Färbung. Es ist zweckmäfsig, die Säure mit einer Lösung von Natriumacetat zu erwärmen, von welcher sie leicht aufgenommen wird, und in die so erhaltene Lösung Cuprisulfat zu bringen. In konzentrierten Lösungen entsteht ein körniger Niederschlag, der sich zu dunkelgrünen, würfligen Kryställchen[1]) von 20 μ ausbilden kann. Später entstehen gröfsere und blassere prismatische (40—60 μ) und nadelförmige Krystalle (200 μ). In dem Mafse, wie die letzteren an Zahl und Gröfse zunehmen, verschwinden die dunkelgrünen Körner. Dieser Vorgang ist sehr charakteristisch, kommt aber in verdünnten Lösungen nicht zur Erscheinung. In verdünnten Lösungen erscheinen sogleich Nadeln, gezackte Blättchen und kurze schiefwinklige Prismen (40—60 μ), bei starker Verdünnung nur die letzteren. In Gröfse und Farbe gleichen sie dem Kupfersalz der Chinolinsäure, jedoch ist die Form recht abweichend, die Doppelbrechung ungleich schwächer und die Entstehungsbedingungen völlig verschieden, da Chinolinsäure Cuprisulfat selbst in Gegenwart von verdünnter Salpetersäure zersetzt. Diese Reaktion der Isonikotinsäure wird durch Nikotinsäure gestört.



Fig. 84. Kupfersalz der Isonikotinsäure. 60 : 1.

---

[1]) Würfelform und blaugrüne bis blaue Färbung sind wahrscheinlich auf Verunreinigung durch ein wenig Cinchoninsäure zurückzuführen.

c. In einer Lösung von Cadmiumacetat bringt Isonikotinsäure einen weifsen krystallinischen Niederschlag von dünnen Nadeln (200 μ) und von kurzen, schiefwinkligen Prismen (60 μ) hervor. Man wende das Reagens im Übermafs an und füge Essigsäure zu, wenn man nicht saurer Reaktion des Probetropfens versichert ist. Ein starker Zusatz von Nikotinsäure verhindert die Entstehung des Niederschlages.



Fig. 85. Kadmiumsalz der Isonikotinsäure. 60 : 1.

d. Isonikotinsäure löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. Platinichlorid bringt nur in ziemlich konzentrierten Lösungen Krystalle hervor. Zunächst entstehen lange, klare Nadeln (3—4 mm), dazwischen vereinzelte dicke Prismen (300—400 μ), Krystallen des Chloroplatinats der Nikotinsäure gleichend. Nach einiger Zeit werden einzelne Nadeln trübe, erhalten Auswüchse und bilden sich zu Reihen kurzer Prismen um. Wo eine solche Nadel eine andere kreuzt, wird die Umwandlung auf diese übertragen und pflanzt sich langsam nach beiden Seiten fort. Das Jodoplatinat bildet schwarze Rauten (60 μ), in Gröfse und Form mit Krystallen des Jodoplatinats der Nikotinsäure übereinstimmend. —



Fig. 86. Chloroplatinat der Isonikotinsäure. 60 : 1.

Für die Unterscheidung der Pyridinmonokarbonsäuren von Polykarbonsäuren sind die Jodoplatinate der ersteren zu benutzen; für die Trennung der Monokarbonsäuren voneinander: die Leichtlöslichkeit und Flüchtigkeit der Pikolinsäure, sowie ihr Verhalten gegen Cuprisulfat und andererseits die Schwerlöslichkeit der Isonikotinsäure. —

2. Pyridindikarbonsäuren, $C_5H_3N(CO \cdot OH)_2$.

Von Pyridindikarbonsäuren konnten in Untersuchung gezogen werden die Chinolinsäure ($\alpha\beta$) und die Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$). Die basischen Eigenschaften treten viel weniger hervor, als an den Monokarbonsäuren; die Chlorhydrate erleiden bei dem Abdampfen mit Wasser Zersetzung.

69. Chinolinsäure ($\alpha\beta$-Pyridindikarbonsäure).

a. Farblose, kurze, monokline Prismen, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Schmelzpunkt

228—230°. Sublimiert unter Zersetzung, ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Der Beschlag zeigt das Netz- und Strauchwerk, welches Beschlägen von Nikotinsäure eigen ist und liefert mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure und Platinichlorid die unter 65d beschriebenen gelben Prismen.

b. Aus heiſs gesättigten Lösungen in Wasser krystallisiert Chinolinsäure in kurzen monoklinen Prismen und scharf umrissenen rhomboidalen Täfelchen (100 μ) mit spitzem Winkel von 65° und starker negativer Doppelbrechung, deren Auslöschungsrichtung den spitzen Winkel halbiert. Aus einigermaſsen konzentrierten Lösungen des Ammoniumsalzes erhält man ebensolche Täfelchen nach Zusatz von Salpetersäure. Man vermeide ein Übermaſs des Fällungsmittels und gönne der langsam sich vollziehenden Krystallisation fünf Minuten Zeit.

c. Silbernitrat bringt einen kleisterähnlichen Niederschlag hervor, welcher durch Erwärmen gelöst werden kann. Bei dem Erkalten entstehen dann linsenförmige Kryställchen (50 μ). Setzt man vor dem Silbernitrat Calciumacetat zu, so entsteht ein leicht krystallisierendes Doppelsalz, welches reich verzweigte Büschel bildet (200 μ). Ähnliche Gebilde erhält man bei Anwendung von Magnesiumacetat. Das saure Silbersalz der Chinolinsäure krystallisiert in dünnen, sternförmig verwachsenden Prismen (300 μ), die leichter löslich sind als das Silbersalz der Nikotinsäure.



Fig. 87. Chinolinsäure, Doppelsalz mit Ca und Ag. 60 : 1.

d. Am besten ist Chinolinsäure durch ihr Verhalten zu Cuprisulfat gekennzeichnet, aus welchem sie, selbst in Gegenwart von freier Salpetersäure, die Schwefelsäure verdrängt. In einigermaſsen konzentrierten Lösungen hat dieser Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur statt, in verdünnten Lösungen wird die Abscheidung des sehr schwer löslichen Kupfersalzes der Chinolinsäure durch Siedhitze herbeigeführt. Das normale Kupfersalz bildet kleine krystallinische Körner, es wird durch Erwärmen mit überschüssiger Chinolinsäure in Nadeln und Blättchen eines sauren Salzes umgewandelt. Es empfiehlt sich, von vornherein Salpetersäure zuzusetzen, um der Bildung eines körnigen Niederschlages zuvorzukommen. Freie Schwefelsäure, welche die Krystallisation beeinträchtigt, ist durch Kaliumnitrat oder Natriumchlorid unschädlich zu machen. Unter den Krystallen sind

blaugrüne Knäuel von kurzen Nadeln und lanzettförmigen Blättchen (bis 200 μ) für die Erkennung der Säure ohne Bedeutung. Charakteristisch sind Rhomboide und Rauten (50 μ) mit einem spitzen Winkel von 85°, anfangs so dünn, daſs sie keine merkliche Färbung besitzen, aber bereits stark polarisierend mit negativer Doppelbrechung und einer um 30° von der Diagonalen abweichenden Auslöschungsrichtung. Bei andauerndem Wachstum erhalten die Täfelchen blaugrüne Färbung und wandeln sich durch das Hervortreten von diagonalen Rippen zu flachen Pyramiden um. Einzelne der gröſsten Individuen erweisen sich als aus kleineren Krystallen aufgebaut, derart, daſs die länglichen Rhomboide aus zwei, die Rauten aus vier Subindividuen zusammengesetzt sind. Die Reaktion ist sehr empfindlich und bei richtiger Ausführung auch charakteristisch und zuverlässig.



Fig. 88. Kupfersalz der Chinolinsäure. 90:1.

70. Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$-Pyridindikarbonsäure).

a. Kurze farblose Nadeln oder kurze, unvollkommen ausgebildete Prismen. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Schmilzt bei 266°, zerspringt vor dem Schmelzen, zu Anfang des Sublimierens, zu Staub und feinen Splittern, mit solcher Heftigkeit, daſs mikrochemische Sublimation dadurch unmöglich gemacht wird.

b. In einer Lösung von Cupriacetat bringt Cinchomeronsäure bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag hervor. Erwärmen ruft einen grünen, flockig-körnigen Niederschlag hervor, welcher bei gewöhnlicher Temperatur wieder verschwindet. Nach anhaltendem Kochen stellt sich bleibende Fällung blaugrüner Nadeln (80—120 μ) ein, welche mit Krystallen des Kupfersalzes der Isonikotinsäure Ähnlichkeit haben. Gröſsere Mengen von Alkalisalzen können die Umwandlung hindern.

c. Reichlicher Zusatz von Cadmiumacetat zu einer Lösung von Cinchomeronsäure führt die Entstehung kleiner farbloser Rauten und Linsen (50—70 μ) herbei. Zusatz von $CsCl$ oder $TlNO_3$ ist ohne Einfluſs.

d. Cinchomeronsäure löst sich in verdünnter Salzsäure. Platinichlorid bringt in einer solchen Lösung keine schwerlöslichen Krystalle hervor.

71. Karbocinchomeronsäure ($\alpha\beta\gamma$-Pyridintrikarbonsäure), $C_5H_2(CO \cdot OH)_3$.

a. Weifses krystallinisches Pulver, in 84 T. kaltem, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol löslich. Schmilzt bei 228—230°, liefert einen Beschlag von Tröpfchen, die grobstrahlig krystallisieren und einen beträchtlichen kohligen Rückstand.

b. Heifs gesättigte, wässerige Lösungen der Säure liefern bei dem Erkalten rechtwinklige, stark polarisierende Täfelchen mit gerader Auslöschung. Silbernitrat bringt darin pulverigen Niederschlag hervor, in welchem nach kurzer Zeit dicke Prismen (150 μ) entstehen. Wenn vorher Magnesiumacetat zugesetzt wurde, bilden sich kleine Büschel und Sterne (30—40 μ).

c. Gegen Cuprisulfat zeigt Karbocinchomeronsäure ähnliches Verhalten wie Chinolinsäure. In Lösungen, die mit Salpetersäure angesäuert sind, bringt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag hervor, welcher durch Erwärmen verstärkt wird. Derselbe besteht aus kurzen Nadeln (30 μ), hie und da zu Klümpchen verwachsen. Sie erreichen niemals die Gröfse der Nadeln und lanzettförmigen Blättchen des Kupfersalzes der Chinolinsäure und sind niemals mit rhomboidalen und rautenförmigen Blättchen vermengt. Setzt man vor dem Cuprisulfat Cäsiumchlorid zu, so fallen Büschel von Nadeln der dreifachen Länge. Rubidium und Thallium zeigen keine derartige Wirkung.

d. Charakteristisch ist das Verhalten der Karbocinchomeronsäure gegen Kadmiumacetat. Das normale Kadmiumsalz ist leicht löslich, daneben besteht ein saures Salz, welches in verdünnter Essigsäure fast unlöslich ist, dagegen von freier Karbocinchomeronsäure leicht gelöst wird. Man hat demnach ein Übermafs von Kadmiumacetat anzuwenden und durch Zusatz von Essigsäure dafür zu sorgen, dafs sich ein saures Salz bilden kann. Das Kadmiumacetat bringt einen flockigen Niederschlag hervor, der sich bald wieder löst, und nun kann die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur lange klar bleiben. Durch Erhitzen wird sie getrübt und setzt farblose Prismen (100 μ) ab, die starke negative Doppelbrechung zeigen, mit einem Auslöschungswinkel von 32°. Setzt man vor dem Erhitzen Cäsiumchlorid oder Thallonitrat zu, so entstehen schwer

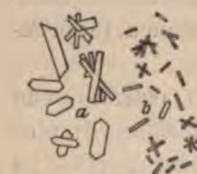


Fig. 89. Karbocinchomeronsäure. a. saures Kadmiumsalz, b. Doppelsalz mit Cd und Cs. 130:1.

lösliche, feinkrystallinische Doppelsalze. Cäsiumchlorid bringt die Länge der Prismen auf 40 μ zurück, ohne ihre Form zu ändern, Thallonitrat bewirkt sehr starken Niederschlag und auffallende Verkürzung der Prismen, deren Querdurchmesser eher zu- als abnimmt, so daſs eine Unzahl würfelähnlicher Kryställchen gebildet wird. —

72. Pyridinpentakarbonsäure, $C_5N(CO \cdot OH)_5$.

a. Weiſse asbestähnliche Masse, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen und ohne ein krystallisches Sublimat zu geben.

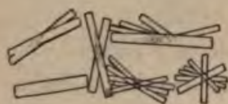
b. Pyridinpentakarbonsäure ist durch die Schwerlöslichkeit ihrer sauren Alkalisalze ausgezeichnet. Fügt man zu einer Lösung der freien Säure ein Körnchen Kaliumnitrat, so erfolgt alsbald Abscheidung farbloser rechtwinkliger Prismen (120—200 μ). Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Alkohol befördern die Krystallbildung. In minderer Zahl stellen sich schiefwinklige Prismen und Rauten mit spitzem Winkel von 80° ein. Empfindlicher reagiert Cäsiumchlorid, am schnellsten erfolgt die Krystallbildung mit Thallonitrat. In beiden Fällen überwiegen die schiefwinkligen Krystalle. Alle polarisieren sehr stark, mit einem Auslöschungswinkel, der an den rechtwinkligen Prismen 40° beträgt, an den Rauten für zwei Kanten 0°, für die anliegenden 18°. Durch Zufügen von Natriumkarbonat und auch von Natriumacetat werden die Krystalle schnell zum Verschwinden gebracht.

c. Versetzt man eine wässerige Lösung von Pyridinpentakarbonsäure mit Calciumacetat, solange der flockige Niederschlag durch Umrühren zum Verschwinden gebracht wird und fügt alsdann ein wenig Kaliumnitrat, Cäsiumchlorid oder Natriumchlorid[1]) hinzu, so entstehen krystallinische Niederschläge von auſserordentlich schwer löslichen Doppelsalzen. Ammoniumacetat beschleunigt und verstärkt die Fällung. Mit Kaliumnitrat erhält man rechtwinklige Täfelchen (40—60 μ), optisch negativ, gerade auslöschend; mit Natriumchlorid Stäbchen (80 μ), mit denselben optischen Eigenschaften. Cäsium- und Thalliumsalze fällen sehr schnell, erstere geben Nadeln (50 μ), letztere rechtwinklige Täfelchen (30 μ). Silbernitrat bringt einen pulverigen Niederschlag hervor.

d. Ändert man die Versuchsbedingungen in der Weise ab, daſs

[1]) Lithiumsalze sind wirkungslos.

man nach dem Calciumacetat noch Zinkacetat zufügt, wodurch kein bleibender Niederschlag hervorgebracht wird, so erfolgt auf Zusatz von Cäsiumchlorid Krystallisation eines schwer löslichen Tripelsalzes, in farblosen Garben schmaler, flacher Prismen (100 bis 150 μ). Sie sind optisch negativ, mit schwacher Polarisation und einem Auslöschungswinkel von 28°.


Fig. 90. Pyridinpentakarbonsäure, Tripelsalz mit Zn, Ca, Cs. 60:1.

e. Uranylacetat bringt in einer Lösung von freier Pyridinpentakarbonsäure keine sichtbare Veränderung hervor; auch werden Tetraëder von Natrium-Uranylacetat von Pyridinpentakarbonsäure nicht angegriffen, während sogleich Zersetzung eintritt, wenn Thallonitrat zugefügt wird. Setzt man zu einer Lösung von Pyridinpentakarbonsäure, welche so verdünnt ist, dafs Thallonitrat darin keine Krystalle hervorgebracht hat, als zweites Reagens Uranylacetat, so erfolgt Trübung, in gröfserer Entfernung von dem Reagens bilden sich undurchsichtige Körner und alsbald auch klare, blafsgelbe Tafeln (100—150 μ) von rhomboidalem und symmetrisch sechsseitigem Umrifs. Die Rhomboide haben einen spitzen Winkel von 50° und einen Auslöschungswinkel von 22°, die sechsseitigen Tafeln haben einen Endwinkel von 132°, sehr starke Polaristation und gerade Auslöschung. Durch Verkümmern eines Paares von Endflächen gehen sie in Trapeze und Rauten mit spitzen Winkeln von 65° und 70° über. Läfst die Krystallbildung auf sich warten, so erwärme man und mache einen kleinen Zusatz von Kadmiumacetat oder Zinkacetat. Es entsteht eine starke, flockige und körnige Trübung und in dieser bilden sich die stark polarisierenden Krystalle, während die Flocken und Körner allmählich verschwinden. Mit einem reichlichen Zusatz der letztgenannten Reagenzien erhält man blasse Bündel und Fächer von dünnen und schmalen Blättchen (500 μ), schwach polarisierend, optisch negativ, mit gerader Auslöschung. In gröfserer Entfernung entstehen die weiter oben beschriebenen kleineren, stark polarisierenden Krystalle und durch ein Übermafs von Thallonitrat können die langen blassen Blättchen in Aggregate parallel gereihter, stark polarisierender Kryställchen um-


Fig. 91. Uranyl-Thallo-Doppelsalz der Pyridinpentakarbonsäure. 40:1.

gewandelt werden. Es scheinen hier instabile Tripelsalze vorzuliegen, analog dem Natrium-Magnesium- und dem Natrium-Zink-Uranylacetat, welche ebenfalls durch ein Übermaſs von Alkalisalz zersetzt werden. —

f. Pyridinpentakarbonsäure bringt in einer Lösung von Cuprisulfat keinen Niederschlag hervor. Wird Thallonitrat zugefügt, so entstehen hellgrüne Sphäroide (40—50 μ), aus sehr kleinen Nadeln zusammengesetzt. Sie sehen dem Kupfersalz der Nikotinsäure ähnlich.



Fig. 92. Pyridinpentakarbonsäure, Tripelsalz mit Thallium, Uranyl und Zink. 40:1.

73. Cinchoninsäure (γ-Chinolinmonokarbonsäure), $C_9H_6N \cdot CO \cdot OH$.

a. Weiſse Prismen mit $2H_2O$ oder mit 1 Mol. H_2O farblose Nadeln, in letzterer Form aus Lösungen in heiſsem Wasser krystallisierend. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol. Schmelzpunkt 264°. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Die Beschläge zeigen an den Rändern ein Netzwerk wie von Nikotinsäure, in der Mitte blumenkohlähnliche Auswüchse. Sie enthalten Nikotinsäure, Isonikotinsäure und unzersetzte Cinchoninsäure. In ihrer wässerigen Lösung bringt Silbernitrat Büschel und Sternchen, Cupriacetat in der Wärme grüne Nädelchen und daneben die für Cinchoninsäure charakteristischen violetten Täfelchen (73, b) hervor. In salzsaurer Lösung erhält man mit Platinichlorid groſse gelbe Rhomboide mit spitzem Winkel von 40° (Cinchoninsäurechloroplatinat) und kleinere monokline Prismen mit Endwinkeln von 110° und 80° (Chloroplatinate von Nikotinsäure und Isonikotinsäure).

Durch oxydierende Mittel wird Cinchoninsäure in Pyridintrikarbonsäure (Karbocinchomeronsäure) übergeführt.

b. Cinchoninsäure ist vor allem an ihrem Verhalten zu Cupriacetat zu erkennen. Mit Cuprisulfat erfolgt in wässerigen Lösungen der freien Säure keine Reaktion (Unterschied von Chinolinsäure und Karbocinchomeronsäure). Auch nach Zusatz von Natriumacetat kann dieselbe recht träge sein, was in der Schwerlöslichkeit der Säure seinen Grund hat. Cinchoninsäure wird in der Wärme leicht von einer Lösung von Natriumacetat aufgenommen und giebt alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupfersalzen einen krystalli-

nischen Niederschlag. Die Krystalle sind violette rautenförmige und sechsseitige Täfelchen (100—150 μ), mit einem spitzen Winkel von 68°, positiver Doppelbrechung und diagonaler Auslöschung.


Fig. 93. Kupfersalz der Cinchoninsäure. 60:1.

Durch Erwärmen wird die Krystallbildung beschleunigt, die Farbe der Täfelchen zieht dann in das Blauviolett. Die Reaktion ist sehr empfindlich und wird durch die Anwesenheit von Alkalisalzen kaum beeinflufst. Starke Säuren sind durch Natriumacetat unschädlich zu machen und starke Verdünnung durch Einengen, wobei die charakteristischen Täfelchen am Rande des Probetropfens zum Vorschein kommen, teilweise durch Abrundung der Ecken zu Scheibchen und und kurzen Stäben verkümmert.

c. Mit Silbernitrat giebt eine wässerige Lösung von Cinchoninsäure lange farblose Haare (800 μ), oft gebogen und gespalten, an das Silbersalz von Hippursäure erinnernd.

d. Cinchoninsäure löst sich leicht in Salzsäure zu einer in langen schiefwinkligen Stäben anschiefsenden Verbindung. In einer Lösung derselben bringt Platinichlorid grofse blafsgelbe Rhomboide und lange Prismen mit schiefer Endfläche (2 mm) hervor. Die Reaktion ist von geringer Empfindlichkeit. Mercurichlorid giebt bräunlich durchscheinende Pinsel und Büschel (1—1,5 mm). Empfindlicher reagiert Goldchlorid, es bringt citrongelbe, an den Enden verästelte Nadeln von 200 μ hervor.

74. Chininsäure, $O \cdot CH_3 \cdot C_9H_5N \cdot CO \cdot OH$ (B-3-Methoxylcinchoninsäure).

a. Blafsgelbe dünne Prismen, schwer löslich in kaltem, etwas löslicher in heifsem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure, in letzterer mit dunkelgelber Farbe. Schmilzt bei 280°, sublimiert ohne Zersetzung.

b. Aus ammoniakalischen Lösungen wird bei dem Einengen ein Teil der Chininsäure am Rande der Probetropfen abgeschieden. Essigsäure schlägt aus gemischten Lösungen Chininsäure vor der Cinchoninsäure nieder. Ist durch lokale Übersättigung auch Cinchoninsäure niedergefallen, so kann dieselbe durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden. Aus Lösungen in Salzsäure wird die Chininsäure und nach ihr die Cinchoninsäure durch Zusatz von Natriumacetat abgeschieden. Aus verdünnten Lösungen krystalli-

siert Chininsäure in Gestalt von gespaltenen und pinselförmig zerfaserten Stäbchen (80—120 μ), nahezu farblos und schwach polarisierend. Aus konzentrierten Lösungen erhält man Sternchen und stachlige Sphäroide von blaßgelber Farbe, deren Form an Cinchonidin erinnert. Die Farbe ist am besten in auffallendem Licht wahrzunehmen.

c. Aus nicht allzuverdünnten Lösungen in Salzsäure setzen sich nach Zusatz von Platinichlorid schiefwinklige gelbe Prismen ab (800 μ), optisch negativ, mit einem Auslöschungswinkel von 35°. Die Reaktion kann verdünnten Lösungen angepaßt werden, indem man durch Zusatz von Natriumjodid von dem Chloroplatinat zum Jodoplatinat übergeht. Das Jodoplatinat der Chininsäure löst sich in heißem Wasser und krystallisiert sehr leicht in Sternen und Fächern von dünnen Prismen mit schiefer Endfläche (400 μ). Die dicksten Krystalle sind schwarz, in der Regel sind sie durchscheinend, mit schwachem Dichroismus. Die Achsenfarbe ist Schwarz, die Basisfarbe ein bräunliches Rot. Unter den anderen Säuren dieser Gruppe zeigt allein die Pikolinsäure ähnliches Verhalten; ihr Jodoplatinat bildet Stäbchen und Spieße von 900 μ, mit karmoisinroter Basisfarbe. Cinchoninsäure liefert schwarze Körner und Stäbchen (60 bis 90 μ), Nikotinsäure und Isonikotinsäure schwarze Rauten (60—80 μ), die Polykarbonsäuren bilden keine schwer löslichen Jodoplatinate. Es mag noch bemerkt werden, daß mit einem Übermaß von Chininsäure und Natriumjodid eine Verbindung von abweichenden Eigenschaften entsteht. Man erhält alsdann Büschel und Fächer lanzettförmiger Blättchen von lebhaft grüner Farbe. Ähnliches Verhalten zeigt das Jodoplatinat des Pilokarpins (Heft III, 29, b).

75. Übersicht.

Stellt man die wichtigsten Reaktionen der Pyridinkarbonsäuren zusammen, so ergeben sich interessante Beziehungen zu den Stellungen welche die Karboxylgruppen einnehmen, zugleich nicht ohne Bedeutung für die Unterscheidung der Säuren. Bekannt und häufig angewendet ist die orangegelbe bis blutrote Färbung, welche Ferrosulfat in Lösungen von Säuren hervorbringt, die eine Karboxylgruppe in der α-Stellung enthalten. Weiter ist von der α-Stellung abhängig: die Fähigkeit, Cuprisulfat zu zersetzen[1]), und in Kom-

[1]) $CuSO_4$ mit Pikolinsäure (α), mit Chinolinsäure (αβ), mit Karbocinchomeronsäure (αβγ).

binationen mit β oder γ die Fähigkeit, Alkalimetalle zur Bildung krystallinischer, schwer löslicher Doppelsalze heranzuziehen.[1]) Säuren, welche kein Karboxyl in α-Stellung enthalten, vermögen wohl Cupriacetat; aber nicht Cuprisulfat zu zersetzen (Nikotinsäure, Isonikotinsäure, Cinchoninsäure, Cinchomeronsäure). Befindet das Metall sich in β-Stellung, so erscheint das Kupfersalz in Gestalt hellgrüner Körner oder Kügelchen, befindet es sich in γ-Stellung, so entsteht ein feinkrystallinisches, blaugrünes oder blaues Salz, als kurze Rhomboide oder Rauten ausgebildet.[2]) Im Gegensatz zu Krystallen von Kupfersalzen, welche das Metall in der α-Stellung enthalten, ist die Doppelbrechung schwach, der Dichroismus noch schwächer oder gänzlich fehlend. — Säuren, welche Karboxyl in der γ-Stellung enthalten, bringen in einer Lösung von Kadmiumacetat krystallinische Niederschläge hervor (Isonikotinsäure, Cinchoninsäure, Cinchomeronsäure). Ist zugleich Karboxyl in der α-Stellung zugegen, so können auch krystallinische, schwer lösliche Doppelsalze von Kadmium und Alkalimetallen der Kaliumgruppe gebildet werden (Carbocinchomeronsäure, Pyridinpentakarbonsäure). Die Reaktionen der Pentakarbonsäure mit Uranylacetat und Thallonitrat, sowie mit Uranylacetat, Kadmiumacetat und Thallonitrat stehen vorläufig isoliert; die Trikarbonsäure ($\alpha\beta\gamma$) giebt mit denselben Reagenzien pulverigen oder gelatinösen Niederschlag. Die Chloroplatinate der Monokarbonsäuren und Dikarbonsäuren zeigen grofse Übereinstimmung, einige derselben sind einander zum Verwechseln ähnlich (von Nikotinsäure und von Isonikotinsäure). Es ist damit bestellt wie mit der Ähnlichkeit der Formen bei den Kupfersalzen der Chinolinsäure und der Cinchoninsäure; wie dort das Kupferatom, so wird hier die Platin-

[1]) Doppelsalze mit Cu und Tl oder Cs von Chinolinsäure und Karbocinchomeronsäure, dagegen nicht von Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$); Doppelsalze mit Cd und Cs von Karbocinchomeronsäure und von Pyridinpentakarbonsäure, nicht von Chinolinsäure und Cinchomeronsäure. Hier ist die Kombination $\alpha\gamma$ ausschlaggebend.

[2]) Kupfersalz der Nikotinsäure (β) körnig, hellgrün; der Isonikotinsäure (γ) krystallinisch, blaugrün, der Cinchoninsäure (γ) blau. Will man an Wanderung des Metalles aus der β-Stellung in die γ-Stellung denken, so kann man auch die Umwandlung des hellgrünen, feinkörnigen Niederschlages heranziehen, den Cinchomeronsäure ($\beta\gamma$) bei flüchtigem Erwärmen in einer Lösung von Cupriacetat hervorbringt. Anhaltendes Kochen verwandelt ihn in Nadeln (100 μ), welche dem Kupfersalz der Isonikotinsäure ähnlich sehen.

chlorwasserstoffsäure stets an derselben Stelle festgelegt und die unbeteiligten Seitenketten sind für die Formgestaltung von untergeordneter Bedeutung. —

76. Gemenge der Säuren 66—74.

Faſst man neben den besprochenen Reaktionen die ungleiche Löslichkeit und Sublimierbarkeit der Pyridin- und Chinolinkarbonsäuren ins Auge, so scheint es leicht, zu angenäherter Trennung und zur Unterscheidung der Säuren zu gelangen. Macht man den Versuch mit einer Lösung sämtlicher beschriebenen Säuren in heiſsem Wasser, so begegnet man unüberwindlichen Schwierigkeiten, deren Ursache in der Bildung leicht löslicher Verbindungen der Monokarbonsäuren untereinander und mit den Polykarbonsäuren gelegen ist. Eine solche Lösung setzt keine Krystalle ab, sie trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein und giebt mit Kupfersalzen Reaktionen, die von den oben beschriebenen sehr verschieden sind. Man muſs diese Verbindungen zersetzen, was mit Hilfe von Ammoniak oder von Salzsäure zu bewerkstelligen ist, und weiter die ungleiche Affinität der Säuren zu fraktionierter Fällung derselben benutzen. Aus einer konzentrierten Lösung der gemengten Ammoniumsalze wird Chininsäure schon durch Kochen abgeschieden. Durch Essigsäure wird sie zuerst gefällt, hiernach folgt Cinchoninsäure und nach dieser Isonikotinsäure, die gern übersättigte Lösungen bildet, aus denen sie durch Reiben abgeschieden wird. Aus der Mutterlauge wird durch Salzsäure zuerst Cinchomeronsäure abgeschieden, später Chinolinsäure, die, wie Isonikotinsäure, lange in Lösung bleiben kann und



Fig. 94. Aus gemischten Lösungen gefällt:
1. Chininsäure; 2. Cinchoninsäure; 3. Isonikotinsäure; 4. Chinolinsäure; 5. Cinchomeronsäure; 6. Karbocinchomeronsäure. 60 : 1.

dann durch Reiben zum Absatz gebracht wird. Zu diesem Verfahren ist zu bemerken, dafs die Abscheidung der Chininsäure durch Einengen der ammoniakalischen Lösung fast immer zum Ziel führt. Schwieriger ist die Abscheidung der Cinchoninsäure und Isonikotinsäure, sie kann zeitraubend werden und auch wohl ganz ausbleiben. — Auf anderem Wege gelangt man zu demselben Ziel mit Benutzung der basischen Eigenschaften, welche die Monokarbonsäuren kennzeichnen. Aus einer Lösung in Salzsäure fällt Natriumacetat zuerst die Chininsäure, danach die Cinchoninsäure und Isonikotinsäure; in Lösung bleiben Karbocinchomeronsäure, Pikolinsäure, Pyridinpentakarbonsäure und Nikotinsäure, ungelöst: Chinolinsäure und Cinchomeronsäure.

Für die Ausführung dieser Trennungsmethode kommt es vor allem darauf an, in der dicklichen Lösung der gemengten Säuren Krystallisation zustande zu bringen und sodann den kleinkrystallinischen und vielleicht spärlichen Absatz von der Mutterlauge zu trennen.

a. Man setze der konzentrierten Lösung ein Tröpfchen Salzsäure zu und warte nach flüchtigem Umrühren und Erwärmen zwei Minuten auf das Eintreten von Krystallbildung, bevor man zu weiterem Zusatz von Salzsäure übergeht. Es ist hierbei zu beachten, dafs ein grofses Übermafs von Salzsäure nicht allein der Krystallbildung hinderlich ist, sondern auch viel Cinchomeronsäure in Lösung bringen kann. Wird die Lösung zu dickflüssig, so setzt man, ohne umzurühren, von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen Wasser in die Mitte des Probetropfens. Man hat Aussicht, auf diese Weise irgendwo die günstigsten Bedingungen für das Zustandekommen von Krystallen herbeizuführen. Zuerst pflegen Linsen und Sphäroide von Cinchomeronsäure aufzutreten; Chinolinsäure ist geneigt, übersättigte Lösungen zu bilden, sie setzt sich an geriebenen Stellen in Körnern und kleinen Rauten (10—20 μ) ab. Scheint die Krystallbildung beendet, so lasse man in gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei die Krystalle um ein Beträchtliches zu wachsen pflegen. Um die Mutterlauge von den Krystallen zu trennen, bringt man mit dem Platindraht ein Wassertröpfchen an den Rand des Objektträgers, verteilt ihn gegen die Ecke hin, bewirkt durch Anhauchen Ausbreitung in der Krystallmasse, bringt den Objektträger allmählich in senkrechte Stellung und befördert durch wiederholtes Anhauchen Anhäufung und Ablaufen der

Mutterlauge. Dicke Absätze, die viele prismatische Krystalle von Cinchomeronsäure enthalten, können in derselben Weise ausgewaschen werden, für dünne und feinpulverige Absätze, in denen Chinolinsäure vorherrscht, würden Wassertröpfchen zu gewaltsam wirken, sie werden durch blofses Anhauchen ausgewaschen. Nach dem Auswaschen folgt Umkrystallisieren aus heifsem Wasser, wobei meistens charakteristische Formen der schiefwinkligen Prismen von Cinchomeronsäure und der Rauten von Chinolinsäure erhalten werden.

b. Die Lösung in verdünnter Salzsäure (Mutterlauge von a) ist bei Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von Chininsäure gelb gefärbt; besonders deutlich sieht man dies nach dem Einengen am Saum des Probetropfens. Hier bewirkt ein Körnchen Natriumacetat sofortige Entfärbung und Ausscheidung von Stäbchen und blafsgelben Sphäroiden (80—120 μ). Man fährt unter Umrühren mit dem Zusatz von Natriumacetat fort, bis die gelbe Färbung der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist, zieht nach zwei Minuten die Flüssigkeit ab und wäscht die Chininsäure aus. Ein abermaliger Zusatz von Natriumacetat bringt in der Mutterlauge Garben farbloser Spiefse (800 μ) von Cinchoninsäure hervor, die besondere Neigung haben, sich zu verzweigen und zu krummen, rankenähnlichen Gebilden auszuwachsen. Es ist nicht immer möglich, Cinchoninsäure und Isonikotinsäure auseinander zu halten, und zwischen den Spiefsen und Ranken der Cinchoninsäure können die kleinen farblosen Scheibchen und nahezu quadratischen Plättchen (40 μ) der Isonikotinsäure übersehen werden. Sie sind am besten zwischen gekreuzten Nikols aufzufinden, da sie sich durch lebhafte Polarisationsfarben auszeichnen. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser werden sie nicht verbessert.

c. Nach Ablauf der Krystallisation von Cinchoninsäure und Isonikotinsäure, die ziemlich lange dauert, verfährt man, wie zu Ende von a gelehrt ist, dampft die Mutterlauge mit einem kleinen Übermafs von Salzsäure ab, löst den Rückstand in wenig Wasser, läfst die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, löst abermals in einem kleinen Tropfen kalten Wassers und lässt die Lösung von ausgeschiedenen Krystallen von Cinchomeronsäure ablaufen. Durch Zusatz von Cuprisulfat wird zunächst das Kupfersalz der Karbocinchomeronsäure als feinkrystallinischer grüner Niederschlag abgeschieden (71, c), später können blaue, dichroitische Blättchen (300 μ)

des weniger schwer löslichen Kupfersalzes der Pikolinsäure (66, b) zum Vorschein kommen. Nach vorsichtigem Abziehen der Mutterlauge wird aus derselben durch Zusatz von Kaliumnitrat ein Doppelsalz der Pyridinpentakarbonsäure in blafsgrünen Kügelchen (40—50 μ) gefällt (72, f), hiernach bringt Natriumacetat einen grünen pulverigen Niederschlag, unter günstigen Umständen grüne Kügelchen (40 μ) des Kupfersalzes der Nikotinsäure hervor.

Der Gang der Untersuchung ist in nachstehendem Schema kurz zusammengefafst:

a. Aus verdünnter Salzsäure krystallisieren Cinchomeronsäure (Prismen, Linsen und Knollen) und Chinolinsäure (kleine Rauten und Körner). Weitere Prüfung durch Umkrystallisieren aus Wasser und mit Cuprisulfat (69 d) und Cupriacetat (70 b).

b. In Lösung: Chininsäure, Cinchoninsäure, Isonikotinsäure, Nikotinsäure, Pikolinsäure, Karbocinchomeronsäure, Pyridinpentakarbonsäure. Bei dem Verdunsten und Wiederauflösen in kaltem Wasser kann Cinchomeronsäure zurückbleiben. Die Lösung fraktioniert man mit Natriumacetat.

bb. Erste Fällung, Stäbchen, gelbliche Sternchen und Sphäroide (80—120 μ): Chininsäure. Auswaschen, Prüfung als Chloroplatinat oder Jodoplatinat (74, c).

bc. Zweite Fällung, farblose Spiefse und Ranken (800 μ): Cinchoninsäure. Man suche zwischen gekreuzten Nikols nach Täfelchen von Isonikotinsäure. Nach dem Auswaschen Prüfung mit $Cu\,Ac_2$ (73, b); violette Rauten (100 μ): Cinchoninsäure.

bd. Dritte Fällung, farblose Scheibchen und Rauten (40—60 μ): Isonikotinsäure. Mit $Cu\,Ac_2$ (68, b) blaugrüne Blättchen und Nadeln (40 μ), mit $Cd\,Ac_2$ (68, c) farblose Stäbchen (40 μ).

c. Die Mutterlauge von bd ist mit kleinem Übermafs von Salzsäure abzudampfen, der Rückstand in kaltem Wasser zu lösen.

cc. Mit $Cu\,SO_4$ grüner Niederschlag: Karbocinchomeronsäure (71, c). Nach dem grünen Niederschlag blaue dichroitische Tafeln und Spiefse (300 μ): Pikolinsäure (66, b).

cd. Auf Zusatz von KNO_3 blafsgrüne Kügelchen (40—50 μ): Pyridinpentakarbonsäure.

ce. Nach Zusatz von NaAc körniger grüner Niederschlag: Nikotinsäure.

Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über die Untersuchung von Lösungen, die durch Oxydation von Alkaloiden entstanden sind. In denselben sind zu suchen: Chininsäure, Cinchoninsäure, Karbocinchomeronsäure und Cinchomeronsäure. Chininsäure scheidet sich schon bei dem Einengen von Lösungen der Ammoniumsalze ab, als Stäbchen und Sphäroide, die in auffallendem Licht durch gelbliche Färbung recht gut gekennzeichnet sind. Sie können leicht von der Mutterlauge getrennt und durch Auswaschen für die Prüfung mit $PtCl_4$ und NaJ (74, c) vorbereitet werden. Übrigens verfährt man nach dem Schema. Die Cinchomeronsäure pflegt sich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung in gut gekennzeichneten Krystallen abzuscheiden. Die Cinchoninsäure wird durch Natriumacetat in charakteristischer Form zur Krystallisation gebracht; aus der Mutterlauge wird nach Abdampfen mit Salzsäure und Wiederauflösen in Wasser durch $CuSO_4$ das Kupfersalz der Karbocinchomeronsäure niedergeschlagen. Man kann abkürzen, wenn man in einem Teil der von der Cinchomeronsäure abgezogenen Lösung mit $CuSO_4$ die Karbocinchomeronsäure, in dem gröfseren Teil mit NaAc die Cinchoninsäure niederschlägt. —

Durch Abdampfen des Oxydationsproduktes mit Salzsäure und Sublimieren des Rückstandes entstehen Beschläge, in denen Chinin säure, Cinchoninsäure, Nikotinsäure und Isonikotinsäure enthalten sein können. Nikotinsäure ist von Isonikotinsäure durch kaltes Wasser zu trennen, worin die letztere zum gröfsten Teil ungelöst bleibt. Setzt man auf einen Beschlag, welcher Chininsäure enthält, ein Tröpfchen Salzsäure, so wird die Anwesenheit von Chininsäure durch einen gelben Saum angezeigt. Versucht man Fällung mit NaAc, so ist die Isonikotinsäuze in polarisiertem Licht zu suchen (Schema unter b, c). Zu weiterer Prüfung kann man die Reaktionen mit $CuAc_2$ benutzen (68, b, 73, b), mufs aber hierbei Siedhitze anwenden, da sonst in Gegenwart von Isonikotinsäure die Reaktion der Cinchoninsäure ausbleiben kann.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg,** Hohe Bleichen 34.

Anleitung
zur
mikrochemischen Analyse.

Von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit einem Vorwort von Professor **S. Hoogewerff.**

Mit 92 Figuren im Text. 1895. M. 6.—, geb. M. 7.—.

Naturwiss. Rundschau: . . . . . Wir möchten das vorliegende Buch dringend der Beachtung der Chemiker empfehlen. Die Anwendung des Mikroskops in der Analyse ist ja heute noch äusserst selten, obwohl uns dasselbe in vielen Fällen rasch und sicher Aufschluss giebt über Fragen, die sich auf dem üblichen Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit, so und so oft überhaupt nicht einwandsfrei lösen lassen. Dazu sind die Substanzmengen, welche für Anstellung einer mikrochemischen Analyse in Frage kommen, ausserordentlich gering; Bruchteile eines Milligramms genügen für sie und ergeben Präparate von dauerndem Bestand, die jederzeit wieder zum Vergleich hervorgeholt werden können . . . . . — Wir sind überzeugt, dass die Anregung, welche durch das Buch des Herrn Behrens diesem Zweige der Analyse gegeben wurde, bald reiche Früchte tragen wird.

Krit. Vierteljahrsb. üb. d. Berg- u. Hüttenmänn. Litt.: Es eröffnet die vorliegende Arbeit einen Einblick in eine junge Methode mikroskopischer Untersuchung, der noch eine reiche Zukunft bevorstehen dürfte.

Zeitschr. f. angew. Chemie: Das eigenartige Buch sei der Beachtung aller Analytiker bestens empfohlen.

Chem. Industrie: Das vorliegende Werk verdient in hohem Grade die Beachtung aller praktisch thätigen Chemiker.

Centralbl. f. Nahrungs- u. Genussmittel: . . . . es ist überraschend, in welcher einfachen und exakten Weise bei nur geringem Zeitaufwande schwierige und zeitraubende qualitative Untersuchungen ausgeführt und die bei der quantitativen Analyse erhaltenen Körper auf ihre Reinheit geprüft werden können.

Chem. Centralbl.: Nach den Methoden bedarf der Chemiker nur eines Mikroskopes und eines Reagenzienkastens, um schnell und mit grosser Sicherheit für das Resultat Gemenge zu analysieren, welche auf dem gewöhnlichen analytischen Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit entwirrt werden können . . . Ein Hauptvorteil der Methode besteht in der Anlegung von Dauerpräparaten, die stets als Belegstücke dem Analysenprotokoll beigefügt werden können. — Hervorgehoben zu werden verdient schliesslich aber doch noch der enorme pädagogische Nutzen, welchen die mikrochemischen Methoden für den angehenden Analytiker mit sich bringen, da derselbe durch sie u. a. zu ungleich vorsichtigerem Operieren und zu schärferem Beobachten gezwungen wird als sonst.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.

